Cover photograph–

An aerial view looking south over the town of Elmira, Ontario. *Centre*, the Uniroyal complex and fire control pond with the Woolwich/Elmira Water Pollution Control Plant just behind the Uniroyal waste treatment lagoons; *upper left*, sampling site CN-2 near the river bend. *(Courtesy of R. Johnson, Information Services Branch, Ontario Ministry of the Environment)*

84- 3114 /

Environment Canada Environnement Canada

The Fate and Effects of Contaminants in Canagagigue Creek

1. Stream Ecology and Identification of Major Contaminants

J.H. Carey,* M.E. Fox,* B.G. Brownlee,†
J.L. Metcalfe,* P.D. Mason‡ and W.H. Yerex‡

*Environmental Contaminants Division, National Water Research Institute
†Aquatic Ecology Division, National Water Research Institute
‡Biological Studies Group, Grand River Conservation Authority, 400 Clyde Road, Cambridge, Ontario

SCIENTIFIC SERIES NO. 135

NATIONAL WATER RESEARCH INSTITUTE
INLAND WATERS DIRECTORATE
CANADA CENTRE FOR INLAND WATERS
BURLINGTON, ONTARIO, 1983

© Minister of Supply and Services Canada 1983
Cat. No. EN 36-502/135E
ISBN 0-662-12929-6

Contents

	Page
ABSTRACT	vii
RÉSUMÉ	vii
ACKNOWLEDGMENTS	ix
1. INTRODUCTION	1
2. THE ECOLOGY OF CANAGAGIGUE CREEK	3
Introduction	3
Water quality and flow	3
Benthic invertebrate survey	8
Fish census	15
Fish meristics	15
Common shiners	17
White suckers	17
Rock bass	17
3. SYNTHETIC CHEMICALS IN CANAGAGIGUE CREEK	19
Introduction	19
Chlorophenols	19
Neutral organochlorine contaminants	24
Neutral compounds (nonchlorinated)	25
Acidic compounds (nonchlorinated)	27
4. DISCUSSION	34
Ecological studies	34
Synthetic chemicals	34
REFERENCES	36
APPENDIX. Study team participants	37

Tables

1. Industrial activities in Elmira	1
2. Range and mean of water quality values in Canagagigue Creek	5
3. Discharges	7
4. Instantaneous relative flows of Elmira WPCP to Canagagigue Creek at CN-2, May to November 1980	7
5. Benthic invertebrate taxa list	9
6. Total number of individuals and taxa, and diversity indices for the 1980 benthic survey	13
7. Canagagigue Creek Fish Census, 1980	16

Tables (Cont.)

Page

8. Comparison of condition factors for three fish species 17
9. Summary of fish meristics data 18
10. Mean K values for various length classes of common shiners. 18
11. Concentrations of chlorophenols in unfiltered water from Canagagigue Creek, 1980 20
12. Contribution of Elmira WPCP to chlorophenols in Canagagigue Creek, December 12, 1980 20
13. Concentrations of chlorophenols in fish from Canagagigue Creek, 1980 21
14. Concentrations of chlorophenols in benthos from Canagagigue Creek, November 1980 23
15. Concentrations of chlorophenols in crayfish from Canagagigue Creek, 1980 24
16. Concentrations of chlorophenols in frogs from Canagagigue Creek, November 1980 24
17. Concentrations of other organochlorines in unfiltered water from Canagagigue Creek, June 9, 1980. 25
18. Nonchlorinated neutral compounds at CN-2, 1980 25
19. Mass spectra of four major compounds from Canagagigue Creek. 26
20. Concentrations of nonchlorinated neutral compounds in Canagagigue Creek, 1980-81 27
21. Mass spectra of new acidic compounds 30

Illustrations

Figure 1. Map of study region showing location of the six sampling sites. 3
Figure 2. Study sites and environs 4
Figure 3. Daily discharge for Canagagigue Creek at CN-4 in 1973 and 1980. 6
Figure 4. (a) Concentration profiles for ammonium, nitrite, nitrate, soluble reactive phosphorus, total phosphorus, and sulphate along Canagagigue Creek and (b) concentration of ammonium and sulphate at CN-2 over a 24-h period, July 24, 1980. 6
Figure 5. (a) Concentration profiles for ammonium, nitrite, nitrate, soluble reactive phosphorus, total phosphorus, and sulphate along Canagagigue Creek and (b) concentration of ammonium and sulphate at CN-2 over a 24-h period, October 14, 1980 7
Figure 6. Concentration vs. reciprocal of flow for ammonium, nitrate, filtered reactive phosphorus, and sulphate in Canagagigue Creek for 1977, 1978 and 1979 8
Figure 7. Benthic community diversity. 13
Figure 8. Population distributions of some of the dominant benthic organisms from Canagagigue Creek, 1980. 14
Figure 9. Trends in general fish health for three dominant species 17
Figure 10. Capillary FID gas chromatogram of neutral extract from Canagagigue Creek, November 12, 1980 27

Illustrations (Cont.)

Page

Figure 11. Total ion current chromatogram of the acidic extract (methylated) from September 10, 1980, and specific ion chromatogram of the m/z 117 ion of the same extract. 28

Figure 12. Total ion chromatogram of the methylated acidic extract of the influent to the Elmira WPCP, December 5, 1979; specific ion chromatogram of the m/z 74 ion of the same extract; and specific ion chromatogram of the m/z 117 ion of the same extract. 28

Figure 13. Total and specific ion chromatogram of the methylated acidic extract of the effluent from the Elmira WPCP, December 5, 1979, and specific ion chromatogram of the m/z 117 ion of the same extract 28

Abstract

A study of the biological community of Canagagigue Creek was conducted by seasonally collecting fish and benthos from six sites between the Woolwich Reservoir and the confluence with the Grand River, Ontario. Trends of species abundance and diversity are discussed, and a diversity index has been calculated for the benthic fauna at each site. Fish and benthos both demonstrated a clear pattern of markedly decreased abundance and species diversity below the site of contaminant inflow relative to the upstream sites. At the farthest downstream site, virtually complete recovery from the environmental stress was demonstrated by high abundance and species diversity.

A survey of synthetic organic contaminants was also conducted. Chlorophenols, benzothiazoles and lindane were all present at elevated levels downstream from Elmira when compared with their concentrations at the upstream sites. A series of unidentified acidic compounds was also discovered to have been formed in the Woolwich/Elmira Water Pollution Control Plant from unidentified precursors. All of the observed contaminants decreased significantly in concentration with distance downstream. The chlorophenols were found to have accumulated in benthos and fish. This study will form the basis of an in-depth examination of the pathways of accumulation and degradation of these synthetic organic contaminants in the stream.

Résumé

Pour étudier les organismes vivant dans le ruisseau Canagagigue, on a fait le prélèvement saisonnier du poisson et du benthos en six stations situées entre le réservoir Woolwich et le confluent de la rivière Grand en Ontario. On traite des tendances de l'abondance et de la diversité des espèces et on a déterminé un indice de diversité de la faune benthique à chaque station. Chez le poisson et le benthos, l'abondance et la diversité des espèces décroissent en aval du point de contamination. À la station la plus en aval, l'auto-épuration du ruisseau est presque complète comme en témoignent l'abondance et la diversité des espèces.

Pour ce qui est des contaminants organiques de synthèse, on a décelé des chlorophénols, des benzothiazoles et du lindane, à concentrations élevées, en aval d'Elmira, comparativement aux concentrations en amont. On a aussi constaté qu'un ensemble de composés acides indéterminés s'était formé dans l'usine d'épuration de Woolwich/Elmira, à partir de précurseurs inconnus. La concentration de tous les contaminants observés a notablement diminué vers l'aval, en raison de la distance. On a constaté que les chlorophénols s'étaient accumulés chez le benthos et le poisson. L'étude servira de base à un examen fouillé des mécanismes de l'accumulation et de la dégradation des contaminants mentionnés dans le ruisseau.

Acknowledgments

The study team appreciates the aid of Dennis Delorme (National Water Research Institute) in the initial phases of this study and the active cooperation of Archie McLarty, Stan Irwin, Bob Miller, Wayne Jackman (Ontario Ministry of the Environment) and Tony Smith (Grand River Conservation Authority). Thanks are also due to the staff of the Woolwich/Elmira Water Pollution Control Plant and to John Coburn and his staff (Water Quality Branch, Ontario Region, Environment Canada).

We also greatly appreciate the efforts of Ken Bradley, Bill Shipley and Jack Pym (Uniroyal Chemicals Canada) in providing information and product samples.

The study was funded in part by the Environment Canada Environmental Contaminants Contract Fund (project No. 9805).

Introduction

There is growing public anxiety concerning the possible effects of synthetic organic chemicals on the environment and the threat they may pose to man. Many potentially toxic chemicals are present at low levels on a widespread basis and can accumulate in organisms, including those used as food by man. Despite the research already conducted on various properties of synthetic organics, our understanding of the overall environmental dynamics of these compounds is unsatisfactory. For regulatory agencies to respond to public concerns, more knowledge about the entry, distribution, movement and fate of these contaminants is needed.

Much of the research into the properties of these compounds is conducted in the laboratory where the scientist can exercise some degree of control over experimental variables. Unfortunately, in reducing the number of variables, the scientist also renders his results less directly applicable to the field. There is a need for complementary studies of the behaviour of contaminants in real situations to obtain results that can be compared with those from laboratory studies. In 1979, as an initial step in meeting this need, the National Water Research Institute decided to initiate a detailed chemical and biological examination of the distribution of synthetic organic compounds in a contaminated aquatic ecosystem and the dynamics of clearance of those compounds from the system. After a preliminary survey of many localities in Ontario, the town of Elmira was chosen as the study site. The study involves collaboration between the Environmental Contaminants Division and the Aquatic Ecology Division of the National Water Research Institute (NWRI) and the Biological Studies Group of the Grand River Conservation Authority (GRCA) (see Appendix for list of team participants).

Elmira, the largest community in the Township of Woolwich (population 16 000), is a centre of manufacturing in what is primarily an agricultural township. A listing of

Table 1. Industrial Activities in Elmira

Manufacturer	Product	Employees
B&L Metal Products (Elmira) Ltd.	Hog pens, cow pens, refuse packers, metal stampings	52
Borg Textiles Canada Ltd.	Synthetic fur, deep pile fabrics	178
Elmira Machine Industries Ltd.	Custom metal machining, vacuum pumps	18
Elmira Stove Works	Wood stoves	22
Ferguson & O'Reilly Co. Ltd.	Textile mill waste reprocessing	26
G.B.R. Metal Fabrication Inc.	Trailers	24
Martin Feed Mills Ltd.	Animal feeds, pet foods, fish food	180
M.K. Martin Enterprises Inc.	Custom metal fabricating, farm equipment	22
McKee Industries Ltd.	Farm equipment	407
Nutrite Inc.	Fertilizer	24
Park Avenue Wear Ltd.	Children's clothing	85
Procast Foundries Inc.	Iron castings	36
Reist Welding Ltd.	Farm equipment	23
Relmech Manufacturing Ltd.	Electrical insulators	64
Roxton Furniture Ltd.	Maple furniture	120
Shoemaker Mill Equipment Inc.	Conveyors, bucket elevators, bins	40
Sulco Chemicals Inc.	Sulphuric acid	15
Uniroyal Chemical, Division of Uniroyal Ltd.	Chemicals for rubber industry, agricultural chemicals, polyurethanes	363
The Wind Turbine Co. of Canada Ltd.	Towers, antennas	39

major industrial activities in Elmira is given in Table 1 (Elmira and Woolwich Chamber of Commerce, 1980). In addition to a number of basically dry industries, there are several which may produce waste water containing synthetic organics. These include Borg Textiles, whose effluent can contain various dyes and dye carriers; Nutrite Inc., a company that manufactures and formulates fertilizers and herbicides for both farm and home use; and Uniroyal Chemical, a company manufacturing a wide range of specialty chemicals for the rubber and agricultural industries. The effluent from these plants is treated at a single sewage treatment facility which discharges into Canagagigue Creek within the town limits. For the purposes of this study, the discharge pipe of the Elmira Water Pollution Control Plant (WPCP) was considered to be a point source of synthetic organics to the stream, and no concerted attempt was made to identify specific industrial sources of each compound.

A number of features make Canagagigue Creek a suitable location for this type of study. First, a specialty chemicals plant is situated in the town, which virtually guarantees that the influent to the sewage plant contains some compounds of interest, many of which could be nonbiodegradable and therefore be discharged to the stream. Secondly, the sewage plant is designed to receive up to 75% of its BOD from industrial sources, and since Canagagigue Creek is relatively small, the sewage plant effluent constitutes a significant part of the flow downstream from Elmira. Based on monthly averages, as much as 15% of the stream flow can be WPCP effluent (see below). Thus, concentrations of individual compounds in the stream should be high enough to be readily measured. Thirdly, the small size of the stream makes a wide variety of biological sampling feasible. In addition, the area is close enough to NWRI and GRCA headquarters to make day trips practical, so that measurements can be made on a year-round basis and various aspects investigated in-depth as needed. Finally, and most important, apart from a severe local effect, the total ecosystem does not appear to be grossly distorted, so that the results should be applicable to other streams of the same general character throughout Canada.

The study, as planned, consists of three phases, each of which could take a year or more to complete. *Phase I* involves (a) an examination of various aspects of the biology of the stream including the determination of ecologically significant zones that are important in the selection of sampling locations for later intensive studies and (b) concurrently, a chemical investigation of the identities of various synthetic organic compounds in the stream and an assessment of which of these are appropriate for further intensive study. During *Phase II*, the following work will be completed: (a) intensive sampling of various compartments of the stream to identify important processes affecting compounds identified in Phase I; (b) examination of selected aspects of the biology of the stream to identify effects of the contaminants; and (c) formulation of hypotheses concerning the factors affecting the accumulation and degradation of contaminants in the stream and concerning possible biological effects of the contaminants. In *Phase III*, a laboratory verification of the hypotheses from Phase II will be done along with an examination of other streams in Canada to test the general applicability of the conclusions of the study.

After preliminary sampling in 1979, Phase I began in 1980. The results of the 1980 research are contained in this report.

The Ecology of Canagagigue Creek

INTRODUCTION

Canagagigue Creek is a minor tributary of the Grand River, which in turn empties into Lake Erie. The watershed is approximately 19 km long, 10 km wide and is roughly triangular. It has a drainage area of 143 km^2 (Crysler, Davis and Jorgenson Ltd., 1965). The Canagagigue watershed can be considered "typically Canadian," as it was formed by glaciation. The creek flows in a general southeasterly direction from the Waterloo hills in Peel Township to the flatter Guelph drumlin fields in the southeasterly section of Woolwich Township. About 80% of the land within the watershed is productive agricultural land and 10% is woodlot (Crysler, Davis and Jorgenson Ltd., 1965).

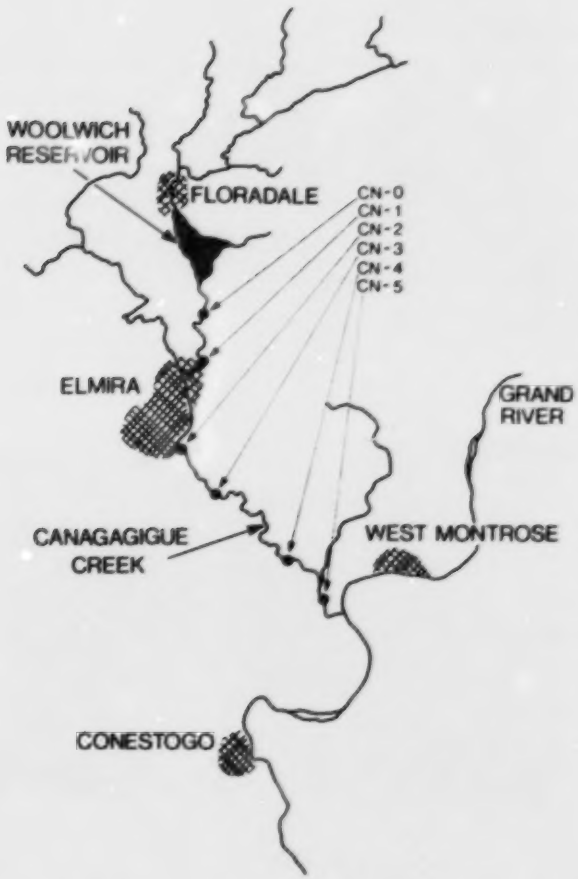


Figure 1. Map of study region showing location of the six sampling sites.

The section of the creek presently under study extends approximately 13 km downstream from the Woolwich Dam, past the town of Elmira, to the confluence of the Grand River (Fig. 1). Three tributaries enter this stretch of the creek, two of which are cleaned and maintained as municipal drains. Municipal drain No. 2 enters the creek on the northern periphery of the town of Elmira and municipal drain No. 1, at the southernmost limit of the town. Both drains carry considerable flows in the spring but have low flows during other times of the year (Crysler, Davis and Jorgenson Ltd., 1965). The remaining stream enters the creek about 1 km upstream from the Grand River confluence.

The Woolwich Dam and Reservoir strongly influence the physical features and water quality of Canagagigue Creek. The purpose of the dam, which was completed in 1974, was to augment low flows in the creek. Analysis of outflows from the Elmira Water Pollution Control Plant indicated that at times of low flow, the volume of actual sewage effluent in the stream consistently exceeded 10% (Crysler and Lathem, 1971). The normal augmentation to stream flow was to be 280 $L \cdot s^{-1}$.

Six sites on Canagagigue Creek were selected for study (Fig. 1). Sites CN-0 and CN-1 are considered to be "controls" and are located 4.13 and 1.38 km, respectively, above the Elmira WPCP. Site CN-2 is approximately 0.16 km below the sewage outfall. Sites CN-3, CN-4 and CN-5, which are 1.67, 5.48 and 7.35 km, respectively, below the WPCP, represent various stages of recovery. The six photographs in Figure 2 represent the study sites and their environs.

WATER QUALITY AND FLOW

Historical water quality data are available from Ontario Ministry of the Environment publications (MOE, 1974, 1977-79). Upstream and downstream sites are at CN-0 and CN-3, respectively. Flow is measured by the

CN-0

CN-1

CN-2

CN-3

CN-4

CN-5

Figure 2. Study sites and environs.

Table 2. Range and Mean of Water Quality Values in Canagagigue Creek

Parameter (mg/L)	1979		1974	
	CN-0	CN-3	CN-0	CN-3
Temperature °C	0.5-20.0 (9.7)*	1.0-23.0 (10.3)	0.0-25.0 (12.3)	3.0-24.0 (12.2)
pH	7.05-8.46 (8.0)	7.14-8.20 (7.75)	7.4-8.6 (8.05)	7.7-8.4† (7.9)
Oxygen	8.4-13.1 (11.2)	6.1-12.6 (9.6)	1.2-12.2 (6.1)	1.6-12.0 (5.5)
Suspended solids	5.0-54.0 (24.1)	6.0-29.0 (18.3)	5-45 (15)	0.70 (17)
Alkalinity†	175-207 (193)	185-224 (205)	144-240 (202)	184-194 (226)
Calcium	50.0-84.0 (62.4)	57.0-108.0 (78.0)	N.A. N.A.	N.A. N.A.
Sulphate	21.5-61.0 (40.1)	39.5-323.0 (169.1)	N.A. N.A.	N.A. N.A.
Chloride	12.0-25.5 (16.4)	1.9-161.0 (83.4)	9-65 (20)	12-236 (83)
Total P	0.047-0.212 (0.126)	0.121-0.430 (2.251)	0.038-0.360 (0.124)	0.110-0.750 (0.234)
Filtered reactive P	0.001-0.140 (0.034)	0.001-0.250 (0.092)	0.001-0.220 (0.036)	0.034-0.460 (0.100)
Ammonium-N	0.020-0.533 (0.277)	0.430-6.200 (2.629)	0.01-1.60 (0.24)	0.34-34.0 (4.62)
Nitrite-N	0.015-0.130 (0.059)	0.038-0.330 (0.189)	0.019-0.310 (0.081)	0.039-1.600 (0.265)
Nitrate-N	0.38-8.20 (3.05)	0.65-15.70 (3.70)	0.69-7.50 (3.47)	1.90-7.00 (4.27)
Mercury (μg/L)	0.02-5.2 (2.09)	0.02-5.0 (1.79)	N.A. N.A.	N.A. N.A.
Phenols (μg/L)	1.0-2.0 (1.1)	1.0-56.0 (15.4)	N.A. N.A.	N.A. N.A.

*Mean values are given in parentheses.
†Part of year only.
N.A. – Values not available.
Source: MOE data.

Water Survey of Canada (Environment Canada, 1973, 1977-80) at CN-4. Data for the Elmira WPCP are from the MOE WPCP Operating Summary (MOE, 1980).

Daily discharge values are shown in Figure 3 for 1973 (pre-reservoir) and 1980 (post-reservoir). The flows follow the expected pattern of high flow in the spring (March to May) and low flows in the summer (June to September). Fall and early winter flows vary more from year to year.

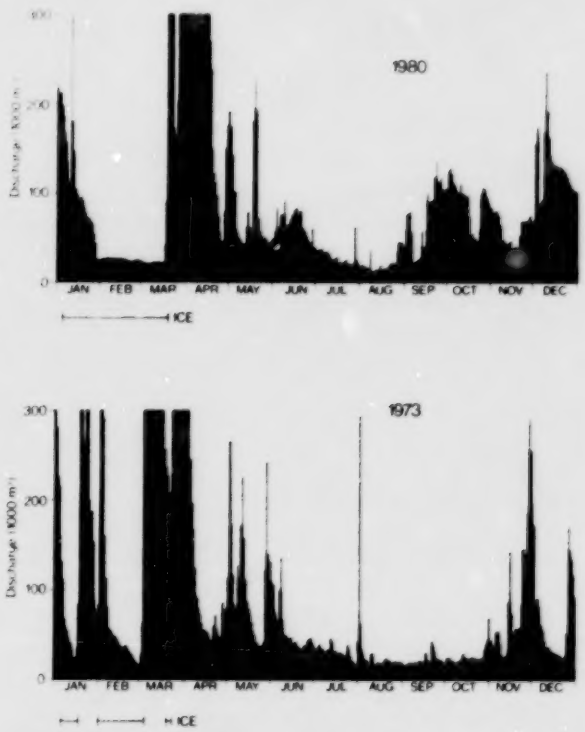


Figure 3. Daily discharge (1000 m^3) for Canagagigue Creek at CN-4 in 1973 and 1980 (Environment Canada, 1973, 1980). Values > 300 000 m^3 are off scale.

Historical water quality data and our 1980 analyses confirm that Elmira is a point source for several chemical parameters. Water quality information for 1974 and 1979 at CN-0 and CN-3 are given in Table 2. Temperature and pH do not reach any extreme values. Oxygen concentrations have improved somewhat since 1974. Downstream concentrations are elevated for several parameters: ammonium, nitrite, total phosphorus, filtered reactive phosphorus, sulphate, chloride and phenols. Nitrate is only slightly elevated. Mercury concentrations are similar both upstream and downstream. Heavy metal concentrations are generally at or slightly above detection limits and are not included in Table 2.

Further evidence that Elmira is a point source for ammonium, nitrite, total phosphorus, filtered reactive phosphorus, and sulphate is shown in Figures 4 and 5. These are concentration profiles along the stream at all six sites. All of these parameters increase in concentration below the Elmira WPCP. Nitrate, however, does not show this pattern. These profiles show a declining ammonium concentration and increasing nitrate concentration, which is probably the result of nitrification in the stream. Nitrite concentration usually reaches a maximum value at CN-3 or CN-4, as in Figure 4. Since it is an intermediate between ammonium and nitrate in nitrification, this is to be expected.

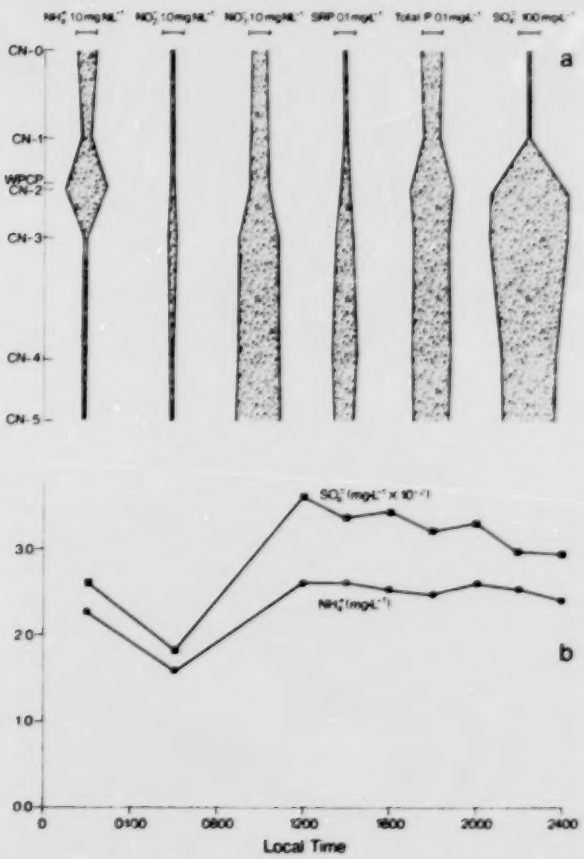


Figure 4. (a) Concentration profiles for ammonium, nitrite, nitrate, soluble reactive phosphorus, total phosphorus, and sulphate along Canagagigue Creek and (b) concentration of ammonium and sulphate at CN-2 over a 24-h period, July 24, 1980.

The diurnal patterns for ammonium and sulphate concentrations at CN-2 are also shown in Figures 4 and 5. Concentrations reach a minimum about 6:00 A.M., rise until midday, fluctuate until midnight, and then decline. This pattern parallels the discharge of the WPCP and is consistent with the WPCP being the principal source of these ions to the stream. Tables 3 and 4 give some idea of the relative flows of the WPCP effluent and Canagagigue Creek. Table 3 compares the total monthly discharge for 1979 and 1980. On this basis, flow from the WPCP can be from 1% to 15% of the creek flow. Table 4 gives the instantaneous relative flows for six sampling dates in 1980, which were obtained from analysis of WPCP effluent and CN-2 water for sulphate, chloride and sodium. These results are imprecise, but they show that WPCP flow can be as much as 20% of creek flow at certain times during the day.

Thus, the Elmira WPCP effluent is a major point source of several parameters, which include nutrients such as ammonium, conservative ions such as sulphate, and organic contaminants such as phenols. Ammonium concentrations can reach several milligrams per litre. Ammonium is a nutrient for the growth of algae and aquatic weeds and an apparent source of nitrite and nitrate as a result of nitrification. Total and filtered reactive phosphorus levels seem to be high enough to stimulate algal and weed growth as well. During the summer when flows are low there is abundant weed growth, especially between CN-3 and CN-4. The effect of this nutrient input on stream productivity and assimilation of organic contaminants merits further investigation.

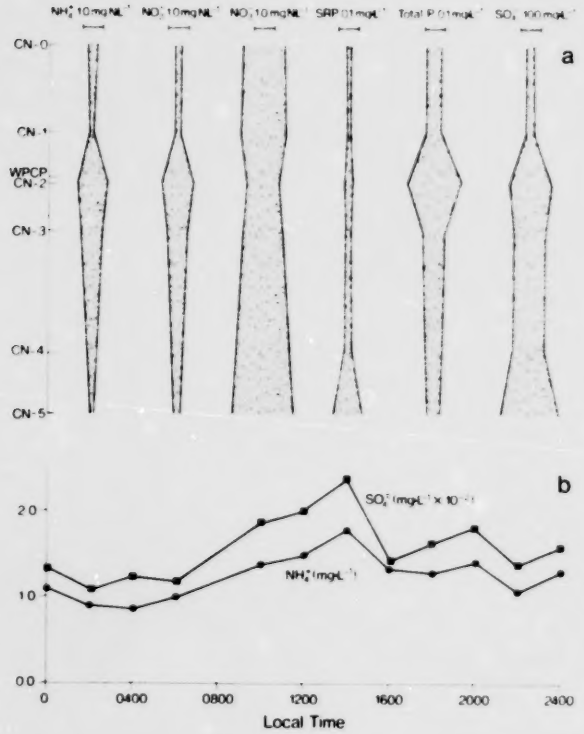


Figure 5. (a) Concentration profiles for ammonium, nitrite, nitrate, soluble reactive phosphorus, total phosphorus, and sulphate along Canagagigue Creek and (b) concentration of ammonium and sulphate at CN-2 over a 24-h period, October 14, 1980.

Table 3. Discharges

Year	Month	Elmira WPCP ($1000\ m^3$)	Canagagigue ($1000\ m^3$)	WPCP as percentage of creek
1979	January	63.	2 108.9	3.0
	February	55.3	841.1	6.6
	March	180.6	15 430.3	1.2
	April	178.2	10 360.3	1.7
	May	91.9	2 819.1	3.3
	June	72.1	1 347.7	5.3
	July	55.2	1 307.1	4.2
	August	51.6	1 231.3	4.2
	September	64.6	1 218.4	5.3
	October	93.3	1 260.9	7.4
	November	138.9	2 126.7	6.5
	December	153.7	7 768.3	2.0
				4.2 (1.2–7.4)*
1980	January	120.0	3 588.1	3.3
	February	99.1	752.8	13.2
	March	146.2	6 594.3	2.2
	April	182.0	7 114.1	2.6
	May	109.3	2 507.9	4.4
	June	75.9	1 948.4	3.9
	July	100.2	893.2	11.2
	August	96.7	663.5	14.6
	September	113.6	2 213.0	5.1
	October	167.3	2 761.3	6.0
	November	134.1	1 768.2	7.6
	December	150.0	4 000.0	3.8
				6.5 (2.2–14.6)*

*Average

Table 4. Instantaneous Relative Flows (%) of Elmira WPCP to Canagagigue Creek at CN-2, May to November 1980

Date	Calculated from conservative ion			Average (%)
	Sulphate	Chloride	Sodium	
May 23	16	16	N.A.	16
July 24	21	20	10	17
September 10	12	10	10	11
October 1	6	6	4	5
October 14	15	7	6	9
November 12	21	15	9	15

N.A. – Not available

Because the watershed of the creek is mainly agricultural there is the possibility of diffuse inputs of herbicides and fertilizer (nitrate and phosphate) from surface runoff and groundwater. In Figure 6, concentrations of ammonium, nitrate, filtered reactive phosphorus, and sulphate are plotted against the reciprocal of flow. A positive slope indicates dilution under conditions of high flow (runoff); a negative slope indicates a diffuse source for that parameter. Positive slopes are obtained for ammonium, filtered reactive phosphorus, and sulphate consistent with the other evidence that the Elmira WPCP is the major source for these parameters. Nitrate has a negative slope, indicating that it could come from fertilizer runoff. The subject of groundwater as a source of organic contaminants is presented in another section.

BENTHIC INVERTEBRATE SURVEY

To evaluate relative water quality at the six sites, the benthic community structure was surveyed. Collections were made in May, July and November of 1980 and in January of 1981.

Benthos were collected using a 285-mm x 185-mm kicknet of 1-mm mesh to trap the organisms. The stream bottom was kicked and lifted, filling the net with cobble, gravel, sand, detritus and algal mats. All of the available ecotypes at each site were sampled in this manner. Collected material was transferred to 1-gal NALGENE plastic containers and preserved with 10% formaldehyde solution. The samples were later halved, and macroinvertebrates were

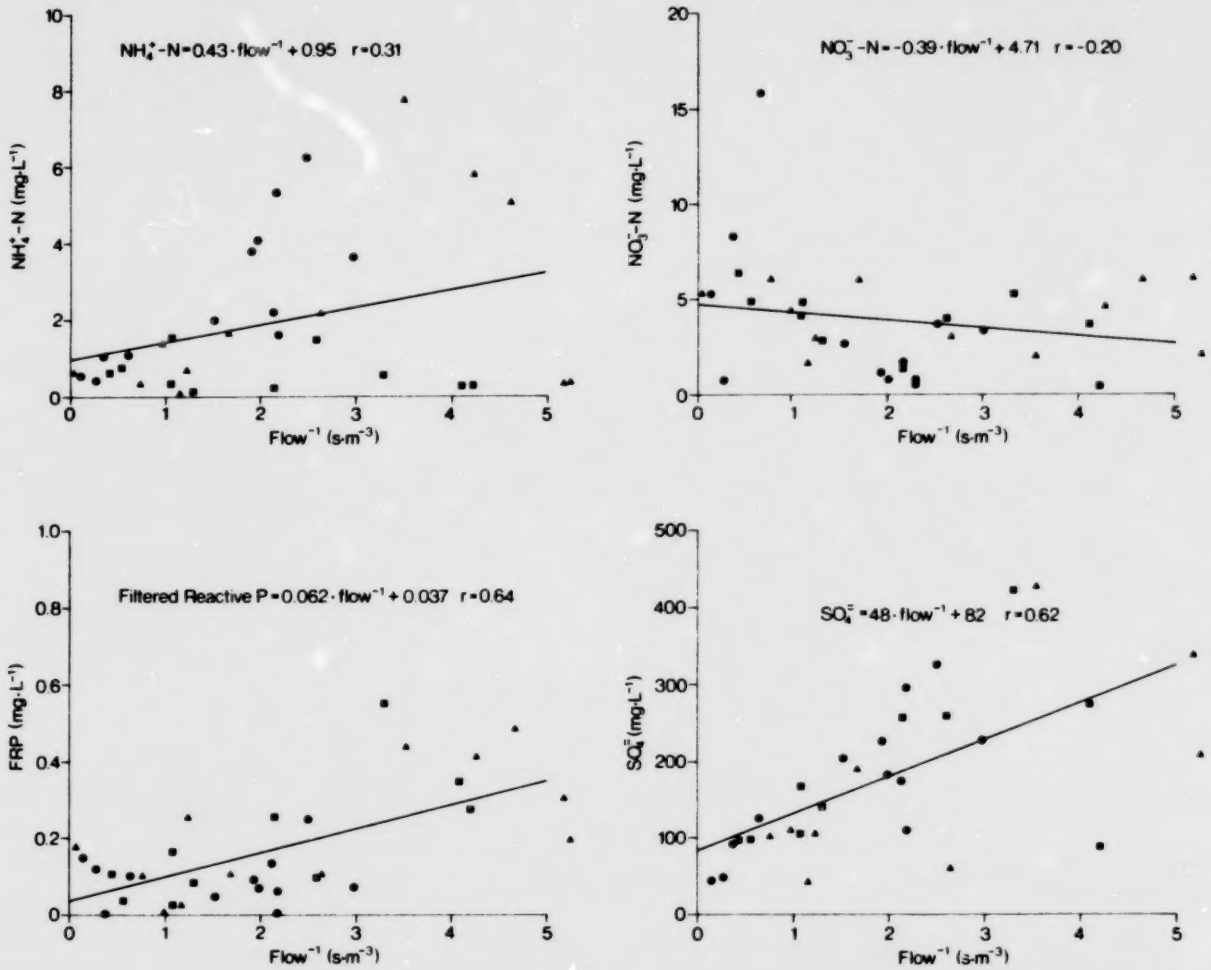


Figure 6. Concentration vs. reciprocal of flow for ammonium, nitrate, filtered reactive phosphorus, and sulphate in Canagagigue Creek for (▲) 1977, (■) 1978 and (●) 1979 (MOE, 1977-79; Environment Canada, 1977-79). The anomalous water quality data for March 14, 1978, were not included.

Table 5. Benthic Invertebrate Taxa List Including Numbers of Species, Numbers of Individuals, and Shannon-Wiener Diversity Index for Each Sample According to Date and Sampling Location (CN site)

Taxa and species	May 1980						July 1980						November 1980						January 1981					
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
Tricladida																								
Planariidae								1								1		2		10				
Oligochaeta																								
Unidentified	197	42	1032	432	395	297	310	41	422	143	76	79	127	40	498	377	282	58	16	6	303	180	258	34
Hirudinea																								
Glossiphonia complanata														1		4								
Placobdella sp.					1	1																		
Helobdella stagnalis			1	1	1	2	2		2	3	1	2		7	3	37	3					2	2	
Erpobdella punctata	9		1	1			2		2	3			5		18	15	22	1			6	6	3	11
Crustacea																								
Hyalella azteca					9	6					9	8	17	3	3	6	189	2				2	148	4
Orconectes propinquus						1	4				1	4	1	3				1						1
Mollusca																								
Physa sp.	2					6				1	75	236	14	3			73	27			1	1	118	23
Armiger sp.					2																			
Gyraulus sp.	15												21	1	1		31							5
Promenetus sp.																6								
Goniobasis sp.				2		3								1				1						
Ferrissia sp.	26				1		4	6			2	6	77	115	1		3	18	23	11			12	43
Anodontoides sp.		1																						
Sphaeriidae				2	7	39					8	34				4	46	52				3	54	245
Sphaerium sp.	10	2			1	31	3		4			16	32	13	1		3		3	29	4	1	5	5
Pisidium sp.	6	1					1						17	2					1	4	3			
Ephemeroptera																								
Ephemera sp.						1															2	1	177	4
Caenis sp.			5		3	20	1		1		2	1	7	4	3	5	165	20						
Tricorythodes sp.												179					4							
Ephemerellidae																							1	
Ephemerella sp.		1																						
E. needhami																		3						28
Paraleptophlebia sp.									1															
P. mollis						1																		

Table 5. Continued

Taxa and species	May 1980						July 1980						November 1980						January 1981					
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
Baetidae								7																
Baetis sp. A		2	1			51	6	14	1		2	19		2		1		2						11
Baetis sp. B							2																	
Pseudocloeon sp.							2					6												
Isonychia sp.																								
Stenonema sp.		2												4	1					2				1
S. canadense													2	27				19						7
S. frontale														6										
Stenacron sp.							1																	
Odonata																								
Aeshna sp.																								
Agrion sp.																	2						1	
Plecoptera																								
Taeniopteryx parvula														1				1		1				1
Acroneuria ruralis																								2
Hemiptera																								
Corixidae											1													
Trichoptera																								
Psychomyia sp.	206					4	4	42				9	5	67	1			33		29			1	3
Polycentropus sp.						1		1			1	4						7						
Hydropsychidae								4																
Hydropsyche sp.	6					2	9	3																
H. simulans	7												13											
H. betteni	81	12	3				1						10	2			22	2	18	34			41	346
H. recurvata	3																							
H. unidi				4								9		7			34	8					2	2
H. leonardi																								3
Symphitopsyche sp.		3																		1			1	
S. sparna													1						6	5			6	85
S. bifida	107	6	1			1	20	44				51	17	26		4	174	143	3	80			153	675
S. rioli	5	6	1			1	1						4	3				4						
S. slossonae	12	1					2							1				2	1	3				11
S. recurvata							1					3					1							5
S. bronta																		1						

Table 5. Continued

Taxa and species	May 1980						July 1980						November 1980						January 1981					
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
S. merosa												3	1											77
Cheumatopsyche sp.	38	15	1	1	7	24	21	32	3		1	8	82	35	2	6	153	30	63	67	1	32	250	504
Agraylea sp.	10				1	5		1			17	25			1	1						2		
Hydroptila sp.							4	8			11	46					1							
Ochrotrichia sp.													1	1		1	2	5			2		1	
Micrasema rusticum														1				6						3
Pycnopsyche sp.						1						1		2										
Limnephilus sp.		1																						
L. submonilifera						1																		
Helicopsyche sp.												3	1					23	1	2				8
Leptoceridae												1												
Ceraclea sp.										1	3							1						
Leptocerus americanis										1														
Oecetis sp.					2									1		7	1	6			1	21	11	
Nectopsyche Wiggins																								2
Chimarra																								4
Megaloptera																								
Sialis sp.			1						1			11					2					1	3	
Chauliodes sp.																		1						
Lepidoptera																								
Cataclysta sp.																		3						8
Coleoptera																								
Haliplus sp.			1										1			4					1		3	
Peltodytes sp.										1					1	5	63				1	2	23	2
Dytiscidae			1															2						
Bidessus sp.																								
Laccophilus sp.												1											2	1
Psephenus					1	1					5	2						2						1
Ectopria sp.		1			9	6	1				2	10	1	5			12	11			2	4	17	2
Dubiraphia sp.	6	18	2		7	106	11	8			21	62	8	8	7	2	47	9		2	2	4	53	6
Stenelmis sp.																	23	38		51	6	1	22	211
Optioservus sp.																	5		1	12	1		18	363

Table 5. Continued

Taxa and species	May 1980						July 1980						November 1980						January 1981					
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
Diptera																								
Antocha sp.	10	14					5						2	28	3		23	81		20			2	23
Tipula sp.																								5
Psychoda sp.																							1	
Culicidae				2																				
Chaoborinae														1										
Simuliidae	78	8	303	763	1 406	387	355	18	1318	358	382	211	23	15	349	1516	123	13	17	84	282	676	408	213
Chironomidae	809	475	3421	1531	4 231	2461	1413	885	1584	409	699	1016	273	440	470	373	101	151	636	1044	1105	1834	2466	664
Stratiomyidae	1					3																		
Tabanus sp.						1							2			1							1	
Atherix sp.	9		9	1				18				9												
Ephydridae							1																	
Ephydra sp.					1																			
Anthomyiidae					2																			
Limnophora sp.	7	5	3	1								1												
Hemerodromia sp.					1	1	1		1		1		53	7	426	28	23		5	12	268	78	63	2
H. Rogatoris			4																					
Unidentified																		1						
Nematoda																								
Unidentified	9		38	29	15	7	1								2	1	1					4		
Acari																								
Unidentified	1	1	2					1	1					3	1									
Number of species	26	22	19	14	22	31	29	18	13	9	21	33	30	37	21	24	31	38	14	22	18	20	35	43
Number of individuals	3336	1234	9660	5542	12 210	6944	4378	2268	6682	1840	2640	4150	1638	1774	3592	4844	3272	1580	1588	3018	3980	5710	8658	7308
Shannon-Wiener Diversity Index	2.68	1.56	1.21	1.53	1.21	1.64	1.65	1.50	1.47	1.56	1.96	2.77	3.35	2.92	2.17	1.74	3.86	3.95	1.26	1.98	1.82	1.54	2.52	3.52

isolated from the debris and placed in 90% isopropyl alcohol. Identification and enumeration of individual taxa were undertaken for each of the 24 samples, and a complete taxa list was compiled.

Annual species diversity indices for the benthic communities at each of the six study sites were calculated using the Shannon-Wiener formula (Southwood, 1966) as follows:

$$\bar{d} = - \sum \left(\frac{N_i}{N}\right) \log_2 \left(\frac{N_i}{N}\right)$$

where N = total number of individuals of all species collected and

N_i = number of individuals belonging to the *i*th species.

Diverse communities with abundant taxa are represented by values greater than 3. Stressed communities with few, but dominant species have values of less than 2. A value greater than 3 probably represents a clean water situation, while values of 1 to 3 indicate moderate pollution and values less than 1 point to heavy pollution (Wilhm and Dorris, 1968).

The Shannon-Wiener Index examines the abundance of the more common species, as the formula places greater emphasis on relative occurrence. Taxa that occur in lesser numbers therefore tend to be masked.

Historical benthic collections had been obtained between 1972 and 1976 by the Grand River Conservation Authority at three sites along the stream, two of which correspond to CN-0 and CN-3 of the present survey. A summary is presented for comparative purposes.

Figure 7 presents a summary of benthic community diversity information taken from several sources. According to the present survey (1980 data), there is a general depression in diversity at sites CN-2 and CN-3. Signs of recovery are evident at CN-4, and CN-5 shows considerable improvement. As the taxa list (Table 5) shows, not all organisms were identified to the species level. Significantly, the chironomids and simulids were identified only to family and the oligochaetes, only to order. As a result, the true values of $\bar{d}$ may have been underestimated. This should not, however, affect the general trends. In fact, the data from two comparable studies conducted in January 1980 and September 1981 (Sprague, unpublished data) present a similar overall picture of the community structure in the creek.

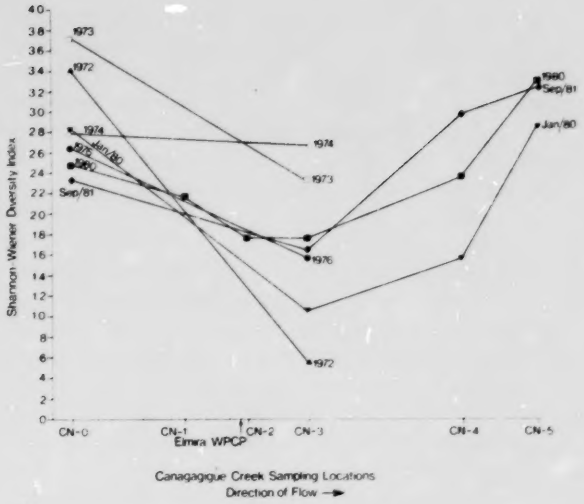


Figure 7. Benthic community diversity.

The historical diversity indices are based on four seasonal collections per year, as with the present survey. A marked decrease in diversity from CN-0 to CN-3 occurs each year. The data for 1975 (not shown) indicated the reverse trend with $\bar{d}$ values of 1.76 and 2.84 for CN-0 and CN-3, respectively. This anomaly may have been due to severe flooding during the spring of that year.

Table 6 shows the total number of individuals and taxa as well as the $\bar{d}$ values for each of the 1980 study sites. The benthic community at CN-0 is strongly influenced by the Woolwich Reservoir. Organisms here must be tolerant of inconsistent flows, cold water temperatures, and periodic anoxic conditions because of the hypolimnetic discharge. Sediment loads may also be heavy at times, leading to high turbidity and destruction of suitable habitat for colonization by certain organisms.

Table 6. Total Number of Individuals and Taxa, and Diversity Indices for the 1980 Benthic Survey

Sampling site	Number of individuals	Number of taxa	$\bar{d}$
CN-0	10 940	48	2.48
CN-1	8 294	53	2.17
CN-2	23 914	38	1.77
CN-3	17 936	37	1.77
CN-4	26 780	53	2.38
CN-5	19 982	72	3.32

Although more taxa were found at CN-1 than CN-0, the $\bar{d}$ value was lower. The infrequent occurrence of the new taxa was apparently masked by the Shannon-Wiener Index. However, the appearance of a "sensitive" organism, the stonefly *Taeniopteryx parvula*, and the presence of representatives of four additional Trichoptera families suggest that CN-1 has more available habitat for a wider range of organisms.

Site CN-2 has a $\bar{d}$ of 1.77, which suggests very stressed environmental conditions at this location. A large number of organisms were collected, although only 38 taxa are represented. Indicative of the degraded state is the large percentage (49%) of the total collection made up of dipteran species and aquatic oligochaetes. The WPCP effluent, which enters the creek here, provides an excellent food source for these gatherer-feeders. Site CN-2 is a very homogeneous zone of degradation and its benthic community reflects this.

The area of active decomposition, as defined by Hynes (1960), extends downstream to CN-3. The $\bar{d}$ of 1.77 is the same as that of CN-2 and indicates similar stressed conditions. The communities are virtually identical at the two sites except that a greater percentage of the dipteran larvae at CN-3 are from the family Simuliidae. As blackfly larvae are filter feeders, this suggests that more riffle areas with increased stream velocity are present at CN-3. Nevertheless, suppressed diversity and dominance by a few taxa characterize the benthic community at this site.

Figure 8 illustrates the population distributions, on a percentage basis, of some of the dominant benthic organisms in Canagagigue Creek. The disappearance of most of the elmid beetles, hydropsychid caddis larvae, and sphaerid clams from sites CN-2 and CN-3 is evident. These taxa are unable to tolerate conditions in this portion of the creek.

On the other hand, the oligochaete population responded favourably to the organic enrichment provided by the Elmira WPCP outfall. As most oligochaetes ingest sediment and derive their nutrition from bacteria (Brinkhurst and Cook, 1974), this situation would be expected. The distribution of the dancefly *Hemerodromia* follows a similar pattern, suggesting that it is quite tolerant

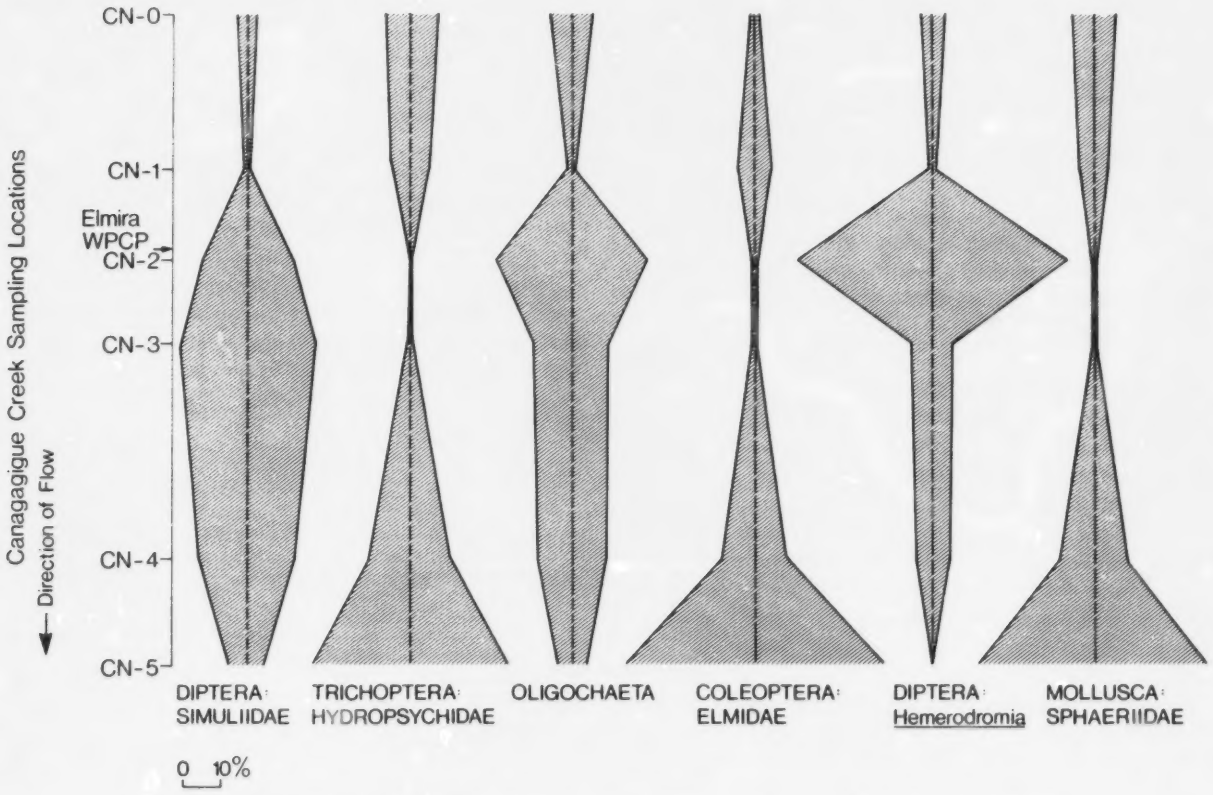


Figure 8. Population distributions of some of the dominant benthic organisms from Canagagigue Creek, 1980.

of organic pollution. The blackfly population has been discussed. No attempt was made to interpret the distribution pattern of chironomids (not illustrated) because the population is undoubtedly made up of many species which differ in their pollution tolerance.

Recovery of the creek has begun to occur at CN-4 where the $\bar{d}$ is 2.38, and the number of benthic taxa has increased dramatically to 53 from 37 at CN-3. The increase in the diversity index is mainly accounted for by large numbers of crustaceans, snails, sphaerid clams, the mayfly *Caenis*, several species of Hydropsychidae, and elmid beetles.

Station CN-5 represents a very diverse community of 72 taxa. The $\bar{d}$ of 3.32 suggests that water quality has improved substantially and recovery from environmental stress is virtually complete. The relatively low numbers of organisms indicate that competition for food and habitat has increased. At this site, the Trichoptera are represented by 25 taxa from nine families, as compared with 14 taxa at CN-4 and only 8 taxa at each of CN-2 and CN-3. A substantial mayfly fauna of eight taxa is also present. Oligochaetes and Diptera now account for only 29% of the total number of individuals as opposed to 49% at both CN-2 and CN-3. The appearance of two stonefly species is indicative of the dramatic improvement in the water quality of Canagagigue Creek at this location.

FISH CENSUS

A fish census of the creek was conducted in May, July, September and November of 1980. The purpose of the census was threefold: to determine the species present and to provide some information on meristics; to compare species and numbers among study sites; and to provide samples of fish to be analyzed for the uptake of organic contaminants.

A fishing effort of 30 min was undertaken at each site during each of the four sampling periods. The creek was sectioned off with seine nets approximately 100 m apart, and the area within these nets was intensively shocked using a portable electroshocker. The fish were subsequently identified, weighed, measured, and frozen in foil for later contaminant analysis.

The fish census data are presented in Table 7. The effects of the source of contamination just above site CN-2 are very clear. The upstream sites, CN-0 and CN-1, have virtually the same fish populations consisting of 16 species and 1120 individuals, and 17 species and 1438 individuals, respectively. There is a drastic decrease to 11 species and only 67 individuals at CN-2. In fact, during the July sampling period, only two animals, both of the same species, were captured here. The recovery zone begins at CN-3 (14 species and 344 individuals) and continues downstream with 16 species and 252 individuals at CN-4, and 18 species and 942 individuals at CN-5.

The lower numbers at CN-4 and CN-5 compared with those at CN-0 and CN-1 are due to fewer small fish such as darters, minnows and dace at the downstream sites. This is likely due to the presence of four species of game fish at these sites (rock bass, smallmouth bass, northern pike, and yellow perch), all of which prey on small fish. Of these, only rock bass is present at CN-0 and CN-1. Rock bass are probably yearlong residents of the creek, but there is a strong likelihood that the other game fish originate in the Grand River. A small dam on Canagagigue Creek at the location of the Uniroyal Plant, just above CN-2, prevents the upstream migration of these fish. Because of confounding factors such as physical barriers and migration from the Grand River, our conclusions concerning the recovery zone must be interpreted with caution. The structure of the benthic community, as discussed in the previous section, is probably a better indicator of water quality because these organisms are far less mobile than fish.

FISH MERISTICS

The fish survey was primarily designed to determine site to site differences in the abundance and diversity of fish species. Therefore, care was taken to ensure a constant fishing effort at each site. Unfortunately, this sampling method does not yield the most suitable data for comparing parameters such as growth rates and condition factors. Samples were unequal in size and often inadequate, and the fish were not aged or sexed. Nevertheless, lengths and weights were recorded for a considerable number of individuals, and site to site comparisons of general fish health were attempted for three of the dominant species.

Common shiners, white suckers, and rock bass were chosen for study because reasonable sample sizes were available from each site. Also, these species were among those selected for contaminant analysis. Condition factors (K), which measure the plumpness or well-being of a fish, were calculated for each individual by using the following formula from Carlander (1969):

$$K = \frac{W(10^5)}{TL^3}$$

where W = weight (g),
TL = total length (mm), and
10^5 = factor to bring the value of K near unity.

Table 7. Canagagigue Creek Fish Census, 1980

Common name	Scientific name	CN-0				CN-1				CN-2				CN-3				CN-4				CN-5			
		May	July	Sept.	Nov.	May	July	Sept.	Nov.	May	July	Sept.	Nov.	May	July	Sept.	Nov.	May	July	Sept.	Nov.	May	July	Sept.	Nov.
Pike family	Esocidae																								
Northern pike	*Esox lucius*												2	2		1	6			2	2	1			
Minnow family	Cyprinidae																								
Common carp	*Cyprinus carpio*	2	2	8		4	4	3				3		9	1	3	8	13	3	5		1	1	2	1
Longnose dace	*Rhinichthys cataractae*	13	24	15	16	16	22	18	11				1		9			4	4		1	7	6	19	2
Hornyhead chub	*Nocomis biguttatus*	25	11	24	9	27	11	10	15											3		5	3	7	12
River chub	*N. micropogon*	7	11	3		10	19	10															3		6
Creek chub	*Semotilus atromaculatus*	5	3	7	2	3	2			3		4	1	5		29	20		1	2	2		1	11	3
Golden shiner	*Notemigonus crysoleucas*					1								2											
Bluntnose minnow	*Pimephales notatus*	7	2	3	3	21	4	2	3	1								1		6		3	1		3
Common shiner	*Notropis cornutus*	148	124	90	50	+442	174	160		1				19		10	8	26	1	43	6	235	170	14	150
Emerald shiner	*N. atherinoides*																3				3				86
Rosyface shiner	*N. rubellus*															1									
Fathead minnow	*Pimephales promelas*				1																				
Sucker family	Catostomidae																								
Northern hog sucker	*Hypentelium nigricans*	9	5	7	4	13	10	12	20											3	8	1	3	5	7
Common white sucker	*Catostomus commersoni*	24	42	99	99	27	49	20	15	10	2	9	4	58	22	59	16	22	22	14	19	50	8	22	20
Redhorse sucker sp.	*Moxostoma* sp.	4	6	20	5	1	2	5	1					6		1	7	1		1	10	1			4
Catfish family	Ictaluridae																								
Brown bullhead	*Ictalurus nebulosus*	1																3	3			1			
Stonecat	*Noturus flavus*	1	1			3	2	3	1						1							2		4	
Stickleback family	Gasterosteidae																								
Brook stickleback	*Culaea inconstans*																	1							
Sunfish family	Centrarchidae																								
Rock bass	*Ambloplites rupestris*	30	23	13	2	37	37	30	3	17			3	9	2	7	9	4	5	3	1	6	2	15	3
Smallmouth bass	*Micropterus dolomieui*											2	2			9	1			2				3	
Perch family	Percidae																								
Yellow perch	*Perca flavescens*																					6			
Johnny darter	*Etheostoma nigrum*						5	4																1	
Iowa darter	*E. exile*								1					1											
Rainbow darter	*E. caeruleum*	43	38	14	4	2	19	14		1								2				9		14	2
Fantail darter	*E. flabellare*	4	5	2		43	28	34	8				1												
Number of species		15	14	13	11	15	15	14	10	6	1	4	7	9	5	9	9	10	7	11	9	14	10	12	13
Number of individuals		323	297	305	195	+650	388	325	78	33	2	18	14	111	35	120	78	77	39	84	52	328	198	117	299
Total number of species		16				17				11				14				16				19			

Table 8. Comparison of Condition Factors (K) for Three Fish Species

Fish species	Ranked condition factors					
Rock bass						
Site	CN-2	CN-1	CN-0	CN-5	CN-4	CN-3
Mean K	1.44	1.73	1.78	1.90	1.98	2.00
White sucker						
Site	CN-1	CN-5	CN-2	CN-0	CN-4	CN-3
Mean K	0.92	0.96	0.97	0.98	1.02	1.06
Common shiner						
Site	CN-1	CN-5	CN-0	CN-3	CN-4	
Mean K	0.98	1.05	1.07	1.09	1.09	

Note: Underscoring links means not differing significantly from each other ($p > 0.05$).

For each species, mean values of K at each site were compared using Kramer's (1956) extension of Duncan's Multiple Range Test. This modification permits a statistical comparison of group means derived from unequal sample sizes. The results are presented in Table 8 and Figure 9. In addition, a summary of all pertinent meristics data is given in Table 9.

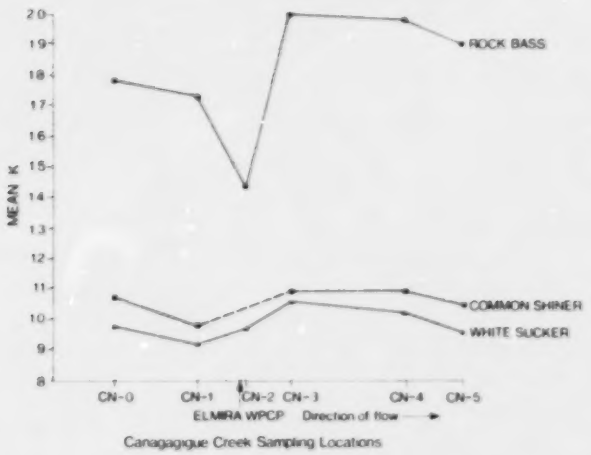


Figure 9. Trends in general fish health for three dominant species.

Common Shiners

The mean K value for shiners at CN-1 was significantly lower than at all other sites. The reason for this difference is unclear, but as more than 600 shiners were caught at this site during the survey, it may be due to overcrowding and/or competition for food. The K values for the remaining four sites did not differ from each other. As only one fish had been caught at CN-2, there is no point in Figure 9 for this site. However, it is interesting to note that this individual had the second lowest K value (0.42) of any of the 371 shiners measured. In general, common shiners tended to avoid the polluted sites CN-2 and CN-3, although the fish caught at CN-3 were not in poor condition when compared with those at other sites.

Since condition factors tended to increase with length (see r values in Table 9) and mean lengths varied from 107.4 mm at CN-5 to 122.1 mm at CN-0 and CN-4, the fish were divided into 20-mm length classes to compare shiners of the same size at each site. The data are given in Table 10. All length classes followed the overall trend of a decrease in K from CN-0 to CN-1 and an increase from CN-1 to CN-3. Values at CN-4 and CN-5 were variable.

White Suckers

The trends in condition factors for white suckers were remarkably similar to those for common shiners. According to standards of health from the literature (Table 9), the suckers at sites CN-0, CN-1, CN-2 and CN-5 were in poor condition, while those at sites CN-3 and CN-4 were in poor to average condition. Unlike most other species of fish, suckers did not avoid site CN-3. In fact, specimens collected from this site were in the best condition. This may be due to the abundance of oligochaetes and dipteran larvae on which they prefer to feed. Condition factors did not appear to be related to length.

Rock Bass

The rock bass provided a sharp contrast to the other two species. Fish at CN-2 were in distinctly poorer condition than those at all of the other sites. When compared with standards of health from the literature (Table 9), bass at CN-3, CN-4 and CN-5 were in poor to average condition, while those at CN-0 and CN-1 were in poor condition and those at CN-2 were in very poor condition. The majority of the rock bass were either in the size range that feeds primarily on Odonata, Ephemeroptera, Trichoptera, fish fry, and crayfish (76 mm) or the range (120 to 200 mm) that feeds almost entirely on crayfish and damselfly larvae (Scott and Crossman, 1973). Most of these preferred food items were scarce or absent at CN-2. However, the very poor condition of these fish could also be related to the fact that rock bass accumulated the highest levels of organic contaminants in their tissues of any fish species analyzed.

Table 9. Summary of Fish Meristics Data According to Fish Species and Sampling Location

Parameter	Rock bass						Common shiner					White sucker					
	0	1	2	3	4	5	0	1	3	4	5	0	1	2	3	4	5
Number of fish collected	68	107	20	27	13	26	412	632	37	76	569	264	111	25	155	77	100
Number of fish processed	60	67	20	26	13	26	93	71	37	76	93	263	91	24	144	77	82
Mean length (mm)	97.0 (29.9)*	113.5 (36.3)	103.7 (9.9)	133.7 (23.8)	126.2 (18.3)	139.8 (34.2)	122.1 (22.6)	117.2 (32.5)	116.1 (29.8)	122.1 (22.3)	107.4 (25.2)	212.7 (43.4)	186.2 (37.4)	196.0 (71.9)	209.2 (54.9)	204.4 (67.0)	157.2 (63.8)
Mean K	1.78 (0.26)*	1.73 (0.34)	1.44 (0.28)	2.00 (0.34)	1.98 (0.18)	1.90 (0.19)	1.07 (0.15)	0.98 (0.17)	1.09 (0.15)	1.09 (0.13)	1.05 (0.16)	0.98 (0.27)	0.92 (0.15)	0.97 (0.09)	1.06 (0.11)	1.02 (0.19)	0.96 (0.13)
Correlation coefficient (r) for K and length	+0.20	+0.17	+0.64	+0.14	+0.17	+0.03	+0.31	+0.44	+0.63	+0.06	+0.38	-0.22	-0.23	+0.01	-0.05	+0.17	-0.12
Standards of health†														K = 1.02			
Poor			K = 1.80														
Average			K = 2.02-2.38											K = 1.27			
Excellent			K = 2.49														

*Standard deviation is given in parentheses.
†From a Minnesota study reported in Carlander (1969) and Carlander (1977).

Table 10. Mean K Values for Various Length Classes of Common Shiners

Length class (mm)	Sampling sites					
	CN-0	CN-1	CN-2	CN-3	CN-4	CN-5
41 to 60 K		0.94		0.78		0.99
n	0	1	0	1	0	3
61 to 80 K	0.85	0.87		0.90	0.96	0.88
n	3	11	0	4	2	12
81 to 100 K	1.05	0.88	0.42	1.01	1.10	1.01
n	15	13	1	7	13	17
101 to 120 K	1.04	1.01		1.13	1.09	1.09
n	27	8	0	7	18	33
121 to 140 K	1.08	0.98		1.21	1.11	1.13
n	27	20	0	7	26	21
141 to 160 K	1.12	1.11		1.13	1.08	1.05
n	18	12	0	9	16	6
161 to 180 K	1.22	1.12		1.19	1.06	0.89
n	3	5	0	2	1	1
181 to 200 K		1.04				
n	0	1	0	0	0	0

Synthetic Chemicals in Canagagigue Creek

INTRODUCTION

For the initial year of the study, our plan was to perform general chemical analysis of the stream water and to identify the synthetic organic chemicals present. Previous studies by NWRI had shown the occurrence of pentachlorophenol and other organochlorine compounds at significant levels in most southern Ontario streams, and methods were available for the extraction and determination of these compounds in a variety of matrices. When it was discovered during the preliminary survey that a considerable range of chlorophenols were present in the creek, it was decided that in addition to the general sampling and analysis, major effort would be devoted to the analysis of various stream compartments for chlorophenols and other organochlorine contaminants.

The analysis of synthetic organics in 1980 was operationally subdivided into four sections: (1) chlorophenols, (2) neutral organochlorine contaminants, (3) neutral compounds (nonchlorinated), and (4) acidic compounds (nonchlorinated).

CHLOROPHENOLS

Water samples for chlorophenol analysis were collected in 1-L amber glass bottles with Teflon-lined screw caps. Five pellets of potassium hydroxide were added to each bottle before sampling. Upon return to the laboratory the samples were acidified to pH 1 to 2 with concentrated HCl, extracted with toluene and analyzed for chlorophenols following the method of Chau and Coburn (1974). Fish and benthic fauna were dissolved in HCl (1 g per 7 mL), extracted with toluene and analyzed for chlorophenols following the method of Chau and Coburn.

Concentrations of chlorophenols in unfiltered water are shown in Table 11. At the two control sites upstream from Elmira, only pentachlorophenol (PCP) and 2,3,4,6-tetrachlorophenol (2,3,4,6-TTCP) were detected, at low concentrations (<20 ng/L). These concentrations are typical for streams in southwestern Ontario and usually derive from leachate of PCP-treated exterior lumber. At CN-2, a significant increase of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) and 2,4,5-trichlorophenol (2,4,5-TCP) and other chlorophenols occurred. Prominent among the other chlorophenols were 2,6-dichlorophenol (2,6-DCP); 3,4-dichlorophenol (3,4-DCP); and 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP). Other chlorophenols were observed in amounts too small to quantify. A comparison of an analysis of the WPCP effluent with the stream water revealed that much of the 2,3,4,6-TTCP and PCP and some of the 2,4,6-TCP observed at CN-3 enter the creek via the WPCP. The results, summarized in Table 12, indicate that the WPCP was not the principal source of 2,4-DCP; 3,4-DCP; and 2,4,5-TCP. Seasonal variations in the stream concentrations of these latter compounds are quite evident in the data with a spring maximum seen in May, low values in the summer and early fall, followed by an increase in early winter to levels considerably below those observed in the spring. We infer from these results that most of the dichlorophenols and trichlorophenols enter the creek as groundwater seepage from the disused chemical waste disposal area on the east bank of the creek at CN-2. Some of these buried wastes are related to the manufacture of the herbicides 2,4-D and 2,4,5-T which were produced in Elmira until 1969. The observed seasonal fluctuations can be explained by a seasonal dependence in the shallow groundwater seepage into the creek. This input is the highest in spring when the surface soil is saturated with water, whereas it is relatively low in summer when the soil is drier.

All of the quantified chlorophenols decreased in concentration in water with distance from the contaminant source, with the concentration at CN-5 being approximately 0.1 to 0.4 of the concentration at CN-2. Dilution can be ruled out as a major factor in this disappearance, based on both stream gauge measurements and previous observations (Fig. 5) that the soluble conservative ion $SO_4^{=}$, which enters the stream at the WPCP, showed no appreciable diminution between CN-2 and CN-5. In November 1980, chlorophenols were also analyzed at Station GR-13, which is on the Grand River below the confluence with Canagagigue Creek. With the exception of PCP, no chlorophenols were detected, which is explained by the dilution of the low values observed at CN-5 by a factor of approximately 10 to 12. The PCP observed is present in the Grand River before the confluence, as evidenced by the concentration observed at GR-12 upstream from the confluence.

Table 11. Concentrations of Chlorophenols in Unfiltered Water from Canagagigue Creek, 1980

Date	Site	Chlorophenol concentration (ng/L)						
		2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
May 23	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	15
	CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	32
	CN-2	284	1420	422	668	457	66	122
	CN-3	253	1046	447	505	277	49	78
	CN-4	160	478	309	182	213	41	75
	CN-5	128	145	109	145	75	22	54
	GR-12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10	36	68
July 8	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2
	CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2
	CN-2	94	192	102	311	32	17	14
	CN-3	31	17	26	78	17	3	3
	CN-4	27	9	17	51	5	3	5
	CN-5	20	5	–	41	3	2	2
September 10	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	15
	CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	17
	CN-2	60	155	124	199	51	39	63
	CN-3	41	70	54	124	26	27	32
	CN-4	27	22	N.D.	70	12	10	19
	CN-5	27	22	N.D.	66	12	12	22
November 12	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15
	CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	17
	CN-2*	68(68)	252(252)	77(75)	238(230)	82(80)	12(12)	77(68)
	CN-3	N.D.	92	N.D.	70	26	N.D.	27
	CN-4	34	94	48	119	46	7	65
	CN-5	14	29	17†	38	14	2	27
	GR-12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	31
	GR-13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15

*Samples collected midstream; nearshore samples are shown in parentheses.
†Chromatographic interference prevented lower quantitation.
N.D. – Not detected.

Table 12. Contribution of Elmira WPCP to Chlorophenols in Canagagigue Creek, December 12, 1980

Site	Chlorophenol concentration (ng/L)						
	2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	27
WPCP	119	75	N.D.	367	87	107	2028
CN-3	53	201	87	277	77	10	46

N.D. – Not detected.
Note: Measured ratio of WPCP discharge to Canagagigue Creek was 1 to 40.

Twenty-five species of fish were caught in the survey discussed earlier in this report. Of these, five species were chosen for chlorophenol analysis on account of their reasonable abundance at each site and variety of feeding habits. All are local except for adult white suckers which travel long distances during the breeding season.

The chlorophenol levels in these fish are shown in Table 13. The levels show the same seasonal trend exhibited in the water samples. Although chlorophenols are readily absorbed from water by fish, they are also readily eliminated with a clearance half-life of less than 10 h (Kobayashi and Akitake, 1975), so that the observed levels may be expected to reflect the ambient concentrations in water at that time.

Of all of the five fish species analyzed, the highest chlorophenol levels occurred in rock bass. This fish is a midwater species which eats crayfish, small fish and insects.

The white sucker is a bottom feeder which eats mainly invertebrates. Data are available for July only due to spoilage loss of samples as a result of freezer failure. Levels of 2,4-DCP and 2,4,5-TCP are generally less than the corresponding figures for rock bass at the same site and time of year.

Table 13. Concentrations of Chlorophenols in Fish from Canagagigue Creek, 1980

Fish	Date	Site	Chlorophenol concentration (ng/g wet wt)						
			2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
Rock bass	May	CN-0	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
		CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	17	17
		CN-2	136	537	292	184	490	75	61
		CN-3	61	253	179	88	376	29	68
		CN-4	68	124	78	31	138	22	20
		CN-5	10	N.D.	N.D.	N.D.	31	9	9
	July	CN-0	12	N.D.	104	14	14	N.D.	5
		CN-1	20	N.D.	41	N.D.	17	N.D.	3
		CN-2	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
		CN-3	N.D.	65	20	39	44	3	15
		CN-4	24	22	56	22	43	N.D.	12
		CN-5	12	N.D.	27	5	7	N.D.	2
	September	CN-0	207	N.D.	N.D.	3	N.D.	3	2
		CN-1	505	3	61	56	15	12	2
		CN-2	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
		CN-3	500	N.D.	122	14	63	15	9
		CN-4	N.D.	36	N.D.	78	68	22	29
		CN-5	41	19	N.D.	2	36	N.D.	12
	November	CN-0	121	N.D.	N.D.	2	2	7	20
		CN-1	53	N.D.	N.D.	N.D.	12	5	3
		CN-2	347	105	N.D.	15	71	22	78
		CN-3	258	116	N.D.	7	48	9	10
		CN-4	14	41	9	5	36	2	24
		CN-5	39	19	N.D.	2	12	3	15
White sucker	May	N.A.							
	July	CN-0	136*	N.D.	N.D.	3	5	5	N.D.
		CN-1	–	N.D.	N.D.	5	7	5	2
		CN-2	326	43	27	36	41	9*	7
		CN-3	N.D.	14	19	36	26	14*	9
		CN-4	422	N.D.	12	14	192	10*	5
		CN-5	83	N.D.	N.D.	3	N.D.	2*	N.D.
	September	N.A.							
	November	N.A.							

* Uncertain identification (see text).
† Quantitation approximate due to chromatographic interference.
‡ Rainbow, fantail and Iowa darters.
N.D. – Not detected.
N.S. – No sample.
N.A. – No fish analyzed (see text).

Table 13. Continued

Fish	Date	Site	Chlorophenol concentration (ng/g wet wt)						
			2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
Longnose dace	May	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	19	N.D.	N.D.	2
		CN-1	N.D.	N.D.	30	N.D.	N.D.	N.D.	2
		CN-2	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
		CN-3	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
		CN-4	N.D.	77	37	46	51	N.D.	5
		CN-5	N.D.	2	17	26	10	N.D.	3
	July	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	10	N.D.	N.D.	3
		CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.	7
		CN-2	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
		CN-3	N.D.	71	N.D.	117	66	N.D.	14
		CN-4	N.D.	10	N.D.	27	15	N.D.	5
		CN-5	N.D.	N.D.	N.D.	9	3	N.D.	3
	September	N.A.							
	November	CN-0	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
		CN-1	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
		CN-2	1913	22	N.D.	43	168	66	78
		CN-3	N.D.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
		CN-4	935	77	N.D.	44	85	82	51†
		CN-5	119	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15	17†
Darters‡	May	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2
		CN-2	N.D.	213	162	43	95	22	78
		CN-3	N.D.	83	27	31	15	N.D.	17
		CN-4	N.D.	104	56	17	49	N.D.	10
		CN-5	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	July	N.A.							
	September	N.A.							
	November	CN-0	44	N.D.	N.D.	N.D.	9	9	17†
		CN-1	134	N.D.	N.D.	5	48	10	14
		CN-2	1224	360	109	95	216	N.D.	170
		CN-3	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
		CN-4	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
		CN-5	770	N.D.	N.D.	32	102	61	N.D.
Common shiner	May	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	27	N.D.	31	44
		CN-1	31	N.D.	10	10	N.D.	N.D.	3
		CN-2	428	469	466	330	241	112	150
		CN-3	68	163	112	68	71	37	24
		CN-4	77	116	61	41	54	N.D.	9
		CN-5	214	17	N.D.	31	24	20	10

Longnose dace are bottom dwellers which feed on various insect larvae. The data shown in Table 13 are patchy, with no samples available at a number of sites, but in general, levels of 2,4-DCP and 2,4,5-TCP are higher than those observed for the white sucker.

Darters are bottom feeders which eat large and small insect larvae, fish eggs and snails. Chlorophenol levels shown in Table 13 are lower than those for rock bass in May but higher in November. The reason for this is not apparent. No samples were analyzed for July and September due to spoilage losses.

The common shiner is an omnivore which feeds mainly on surface insects, larvae and adults, and even small fish. Data are available only for May and show relatively high levels of chlorophenols.

In all of the preceding discussions of chlorophenol levels in fish and also in the following benthos data, the concentrations of 2,6-DCP have not been discussed because unlike the other chlorophenols, 2,6-DCP exhibits anomalous values between levels in fish, benthos and water. This may be related to analytical interference and will be investigated further.

Table 14. Concentrations of Chlorophenols in Benthos from Canagagigue Creek, November 1980

Organism	Site	Chlorophenol concentration (ng/g wet wt)						
		2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
Leech	CN-0	279	63	N.D.	34	117	14	58
	CN-2	510	9 049	3742	7 550	11 436	1479	2798
	CN-3	5350	12 267	6604	13 588	11 883	1380	2671
Clam	CN-0	65	2	N.D.	3	2	3	2
	CN-1	82	N.D.	N.D.	2	2	2	2
	CN-4	109	3	N.D.	19	3	19	7
Snail	CN-4	2	N.D.	N.D.	17	12	14	54
Alderfly larvae	CN-2	161	10	N.D.	N.D.	12	12	36
Damselfly larvae	CN-2	51	44	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	39
	CN-4	N.D.	N.D.	N.D.	10	N.D.	14	2
Caddisfly larvae	CN-4	N.D.	85	87	22	22	20	9
	CN-5	109	54	32	26	20	27	7
Cranefly larvae	CN-4	167	N.D.	N.D.	9	3	2	2
Dragonfly larvae	CN-2	N.D.	N.D,	N.D.	9	N.D.	14	12

N.D. – Not detected.

Chlorophenol analyses were performed on a number of benthic animals from a single benthos collection. A summary of the data appears in Table 14. The extremely high levels of all chlorophenols in leeches, which are approximately 20 times higher than the levels in rock bass, are the most striking feature. Several species of leeches were involved in this composite sample to obtain a sufficient sample size. Leeches vary widely in diet according to the species, ranging from detritus feeders to parasites. Future studies on Canagagigue Creek will include the collection and analysis of various leech species.

Analysis of two molluscs, snails and clams, yielded very low levels of chlorophenols. This is partly because a considerable fraction of the whole animal weight is the calcified shell which is not expected to be a reservoir for chlorophenols.

Analyses of the larvae of several aquatic insects are also included in Table 14. The species of caddisfly larvae collected for analysis (Hydropsychidae) are filter feeders and show significantly higher levels of chlorophenols than the other insect larvae, some of which are predators. If a large proportion of the initial chlorophenol loading becomes associated with micro-particulate material, then it is not surprising to find higher levels associated with an efficient filter feeder.

Levels of chlorophenols in crayfish are shown in Table 15. The levels are fairly low, and significant levels of most chlorophenols were observed at the two control sites. Since problems were encountered with the analysis of crayfish extracts, these results must be treated with caution.

Limited data on frogs are shown in Table 16. Levels are generally low, but the tadpole appears to contain higher levels than the adult.

A potentially important component of the creek ecosystem that has been omitted from this report is the sediment and suspended solids. The only material with long-term stability on the bottom of this rapid flowing creek comprised stones and coarse gravel. Wide-mouthed glass jars that had been placed in the stream bed and left in place for several weeks to accumulate suspended solids proved very susceptible to damage by cows, and this technique will be replaced by sedimentation tubes with metal sleeves for future studies. Sediments, periphyton and suspended solids will be discussed in future reports.

Table 15. Concentrations of Chlorophenols in Crayfish from Canagagigue Creek, 1980

Date	Site	Chlorophenol concentration (ng/g wet wt)						
		2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
May	CN-0	56	37	N.D.	104	7	228	12
	CN-1	20	N.D.	N.D.	20	12	53	12
	CN-2	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	CN-3	9	87	43	14	29	9	22
	CN-4	N.D.	34	22	7	15	N.D.	2
	CN-5	14	24	22	3	10	N.D.	5
July	CN-0	787	3	N.D.	19	7	12	2
	CN-1	660	2	N.D.	34	N.D.	15	2
	CN-2	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	CN-3	286	17	26	10	27	5	2
	CN-4	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
	CN-5	162	N.D.	N.D.	9	14	27	17
September	CN-0	122	17	N.D.	22	N.D.	31	2
	CN-1	65	48	22	126	10	600	34
	CN-2	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	CN-3	78	27	10	29	19	10	15
	CN-4	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	CN-5	87	N.D.	N.D.	14	10	3	3
November	CN-0	160	17	N.D.	39	N.D.	65	2
	CN-1	51	10	N.D.	27	3	112	10
	CN-2	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.	N.S.
	CN-3	292	5	2	10	3	5	2
	CN-4	357	7	N.D.	29	9	15	2
	CN-5	29	12	N.D.	41	5	32	2

N.D. – Not detected.
N.S. – No sample.
N.A. – Not quantitated owing to chromatographic interference.

Table 16. Concentrations of Chlorophenols in Frogs from Canagagigue Creek, November 1980

Frog	Site	Chlorophenol concentration (ng/g wet wt)						
		2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
Leopard frog	CN-0	196	2	N.D.	N.D.	3	2	2
	CN-2	N.D.	24	N.D.	N.D.	36	14	N.D.
Bullfrog	CN-3	328	N.D.	N.D.	2	N.D.	5	37
Bullfrog tadpole	CN-2	243	51	N.D.	65	129	26	N.D.
	CN-3	83	N.D.	N.D.	10	31	N.D.	19

N.D. – Not detected.

NEUTRAL ORGANOCHLORINE CONTAMINANTS

The 1-L water samples collected and extracted for chlorophenols as previously described were also analyzed for neutral organochlorine pesticides and PCBs as follows. The residual toluene extract, after removal of chlorophenols, was cleaned up and separated according to the method of Sampson *et al.* (1977) and analyzed by the Inland Waters Directorate Water Quality Laboratory, Ontario Region. The data for June 1980 are shown in Table 17.

Of the seven neutral organochlorine contaminants for which data are presented, only lindane shows a marked increase at the site of contaminant inflow. Analyses reported elsewhere have demonstrated that lindane enters the creek via the Elmira WPCP. The decrease in lindane concentrations with distance from the contaminant inflow

is similar to that of the chlorophenols. The concentrations of PCBs and α-BHC show no particular trend, whereas the chlordanes, total DDTs and methoxychlor show somewhat elevated levels at all stations below the control sites. It should be emphasized that all of these measurements are made on unfiltered water from a very turbid creek. Concentrations of sparingly soluble contaminants at very low levels are easily influenced by natural variations in the amount and nature of solids in the samples. Only lindane, with a somewhat higher solubility, is present at concentrations clearly above background levels.

NEUTRAL COMPOUNDS (NONCHLORINATED)

On five occasions in 1980, 4-L water samples were collected at each of the six sites. The samples were processed to obtain neutral and acidic extracts. Neutral extracts from CN-2 were analyzed by GC/MS to identify the compounds present. Mass spectra were obtained for all of the peaks with areas greater than 5% of the largest peak in the chromatogram. The compounds identified for each date are listed in Table 18.

Table 17. Concentrations of Other Organochlorines in Unfiltered Water from Canagagigue Creek, June 9, 1980

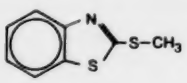
Site	Organochlorine concentration (ng/L)						
	PCBs	α-BHC	Lindane	α-Chlordane	γ-Chlordane	Σ DDTs*	Methoxychlor
CN-0	19.7	13.0	7.2	N.D.	N.D.	N.D.	0.3
CN-1	26.9	11.2	10.2	N.D.	N.D.	N.D.	0.1
CN-2	9.3	10.0	142.5	1.3	N.D.	8.5	1.7
CN-3	12.2	6.5	104.0	2.7	2.4	25.2	4.8
CN-4	11.1	5.1	60.1	1.7	1.8	3.4	0.5
CN-5	37.1	6.9	47.6	1.5	2.1	5.7	6.4

*Total of DDT isomers and metabolites.
N.D. – Not detected.

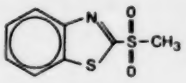
Table 18. Nonchlorinated Neutral Compounds at CN-2, 1980

Date	Compound	Areas as percent of largest peak	Concentration (μg/L)
May 23	Tributyl phosphate	100	–
	2-(Methylthio)benzothiazole	36	13
	Benzothiazole	27	10
	2-(Methylsulfonyl)benzothiazole	23	19
	Diphenylamine	8	2
	2-(Methylsulfinyl)benzothiazole	7	Trace
July 8	2-(Methylsulfonyl)benzothiazole	100	74
	2-(Methylsulfinyl)benzothiazole	61	41
	2-(Methylthio)benzothiazole	13	4
	Di-*iso*-octylphthalate	10	4
July 24	2-(Methylthio)benzothiazole	100	25
	2-(Methylsulfonyl)benzothiazole	70	43
	2-(Methylsulfinyl)benzothiazole	13	7
	Benzothiazole	9	3
	Nonyl phenol	6	25
September 10	2-(Methylthio)benzothiazole	100	22
	2-(Methylsulfinyl)benzothiazole	83	39
	2-(Methylsulfonyl)benzothiazole	67	36
	Benzothiazole	19	4
	Butyl butoxyethylphthalate	6	3
November 12	Benzothiazole	100	47
	2-(Methylthio)benzothiazole	88	44
	2-(Methylsulfonyl)benzothiazole	46	55
	2-(Methylsulfinyl)benzothiazole	15	17
	Dioctylphthalate	11	9
	Diphenylamine	3	1

In Table 18, only two compounds, 2-(methylthio) benzothiazole (MMBT) and 2-(methylsulfonyl)benzothiazole (I), appear at significant concentrations in every sample.

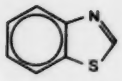


MMBT

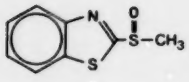


I

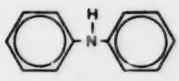
Only three other compounds appear more than once at high levels: benzothiazole (BT), 2-(methylsulfinyl) benzothiazole (II), and diphenylamine (DPA).



BT



II



DPA

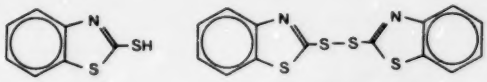
Most of the assigned identities were provided by computer searches of mass spectral libraries. The two oxidation products of MMBT, I and II, were not found in the libraries, but their identities were tentatively assigned after comparison of their spectra with that of MMBT. Good library matches were obtained for the rest of the compounds listed. There were two other compounds,

Table 19. Mass Spectra of Four Major Compounds from Canagagigue Creek

Compound	Description	Mass spectra
Benzothiazole (BT)	C_7H_5NS, mol wt 135	135(100)
		108(37)
		69(24)
		91(13)
		82(13)
		63(13)
		136(9)
		54(8)
		58(7)
		81(7)
2-(Methylthio)benzothiazole (MMBT)	$C_8H_7NS_2$, mol wt 181	181(100)
		148(84)
		108(38)
		180(34)
		136(20)
		69(19)
		135(17)
		63(14)
		182(14)
		122(11)
2-(Methylsulfonyl)benzothiazole (I)	$C_8H_7NO_2S_2$, mol wt 213	150(100)
		213(36)
		134(32)
		90(23)
		63(20)
		151(4)
		149(14)
		106(13)
		135(13)
		108(11)
2-(Methylsufinyl)benzothiazole (II)	$C_8H_7NOS_2$, mol wt 197	151(100)
		182(62)
		150(59)
		154(48)
		63(44)
		181(40)
		90(40)
		134(38)
		197(33)
		108(33)

appearing only once each, for which poor library matches were obtained. Since they were limited in appearance and their areas were small compared with the major peaks, no further effort was made to identify them. Representative mass spectra of these four major compounds are given in Table 19.

When benzothiazoles were found to be the major component in the neutral fraction, we reviewed the literature on these substances in the aquatic environment (Brownlee *et al.*, 1981). Benzothiazoles are used as vulcanization accelerators in the rubber industry, as biocides, as photosensitizers in photography and as corrosion inhibitors in products such as automobile antifreeze. The most widely used benzothiazole appears to be 2-mercaptobenzothiazole (MBT), with some rubber containing as much as 2% MBT. While there is extensive literature on these compounds, very little pertains to their occurrence, effects and fate in the environment. Although MBT and its disulphide DBBT are manufactured in Elmira, neither of these compounds was observed in the creek water.



MBT DBBT

For quantitative analysis of the compounds in the neutral extracts, standards of BT, DPA, nonyl phenol (NP) and various phthalates were commercially available, whereas MMBT, I and II were obtained by synthesis following published methods (Vernin *et al.*, 1978; Hilgetag and Martini, 1972). Analyses were performed using capillary gas chromatography with a flame ionization detector (FID). A typical chromatogram is shown in Figure 10. None of these compounds was found at analytically significant levels at either upstream site. The quantitative results for the five compounds present at the highest levels are listed in Table 20. With the exception of the November 12 sample, all concentrations decrease significantly with distance downstream at approximately the same rates previously observed for chlorophenols and lindane. The possibility that these decreases follow a single general pathway merits further investigation.

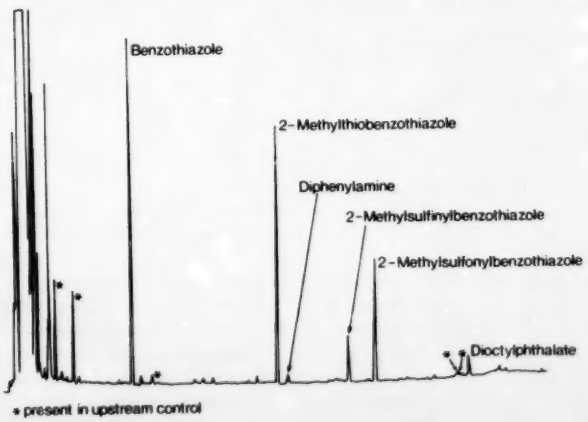


Figure 10. Capillary FID gas chromatogram of neutral extract from Canagagigue Creek, November 12, 1980.

Table 20. Concentrations of Nonchlorinated Neutral Compounds in Canagagigue Creek, 1980–81

Date	Site	Compound concentration (μg/L) BT	MMBT	DPA	II	I
May 23, 1980	CN-2	10	13	2	tr	19
	CN-3	8	10	0.8	tr	14
	CN-4	3	10	N.D.	tr	10
	CN-5	2	7	N.D.	tr	5
July 8, 1980	CN-2	0.3	4	N.D.	41	74
	CN-3	0.1	1	N.D.	24	67
	CN-4	0.1	0.3	N.D.	7	50
	CN-5	0.1	0.4	N.D.	4	43
July 24, 1980	CN-2	3	25	N.D.	7	43
	CN-3	N.D.	18	N.D.	9	33
	CN-4	N.D.	10	N.D.	4	7
	CN-5	N.D.	7	N.D.	4	5
September 10, 1980	CN-2	4	22	N.D.	39	36
	CN-3	4	14	N.D.	17	19
	CN-4	4	6	N.D.	15	10
	CN-5	4	7	N.D.	13	10
November 12, 1980	CN-2	47	44	1	17	55
	CN-3	55	45	N.D.	24	57
	CN-4	20	24	N.D.	24	24
	CN-5	13	13	N.D.	28	17
January 14, 1981	CN-2	20	9	1	0.7	1
	CN-3	13	8	0.9	tr	0.7
	CN-4	8	5	0.3	tr	0.5
	CN-5	5	3	tr	tr	tr

tr – Trace.
N.D. – Not detected.

ACIDIC COMPOUNDS (NONCHLORINATED)

The acidic fraction mentioned in the previous section was also analyzed by GC/MS. Previous studies of stream water downstream from sewage plants had shown that this fraction contained very high concentrations of fatty acids and that contaminants would have to be present at high concentrations in order not to be obscured by these naturally occurring compounds. For this reason, few

published studies include data on acidic fractions. Data were included in this study for completeness, rather than from any expectation of significant results. The results, however, proved more interesting than anticipated. In addition to the expected fatty acids, there was what appeared to be a series of up to eight closely related compounds. The most common of these was present in every acidic extract obtained in 1980, and in some cases, its response to the GC or GC/MS was greater than that of the fatty acids. A total ion current chromatogram of the September 10 acid extract (methylated) is shown in the upper part of Figure 11. The mass spectra of the new compounds indicated that they all had a strong ion at m/z 117; a mass chromatogram specifically of this ion is shown in the lower part of the figure. This extract was considered representative and was subjected to further intensive analysis. The results were indicative of a series of compounds not previously reported in the literature. The compound labelled *a* in Figure 11 is 2-hydroxybenzothiazole and may be the result of hydrolysis of substituted

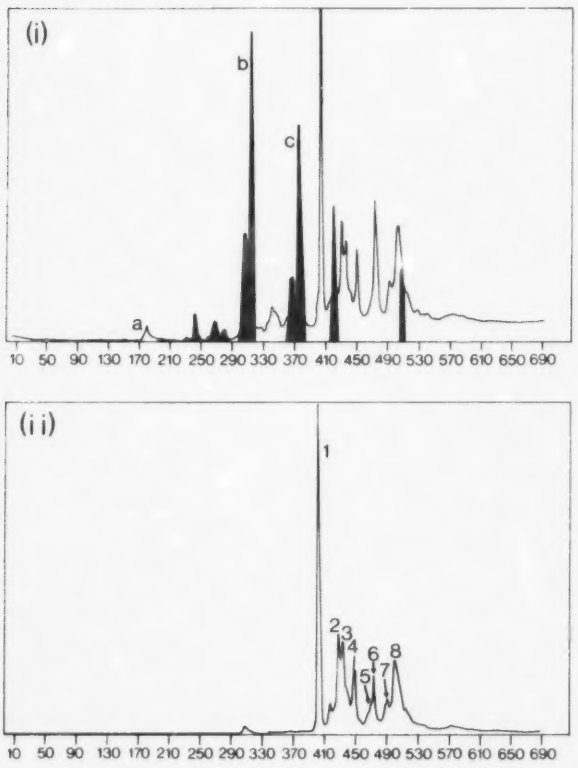


Figure 11. (i) Total ion current chromatogram of the acidic extract (methylated) from September 10, 1980: *a* – methoxybenzothiazole, *b* – methyl palmitate, *c* – methyl stearate. (ii) Specific ion chromatogram of the m/z 117 ion of the same extract.

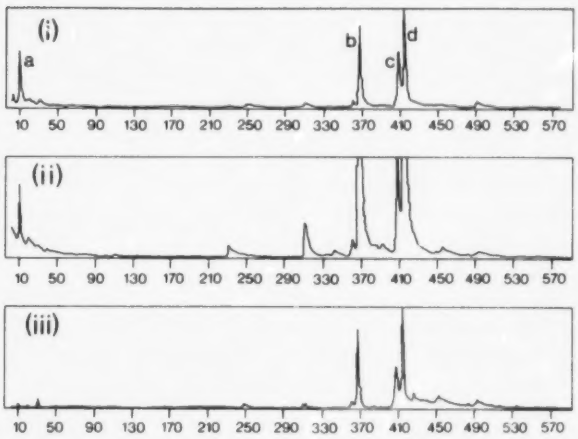


Figure 12. (i) Total ion chromatogram of the methylated acidic extract of the influent to the Elmira WPCP, December 5, 1979: *a* – anisole, *b* – methyl palmitate, *c* – methyl oleate, *d* – methyl stearate. (ii) Specific ion chromatogram of the m/z 74 ion of the same extract. (iii) Specific ion chromatogram of the m/z 117 ion of the same extract.

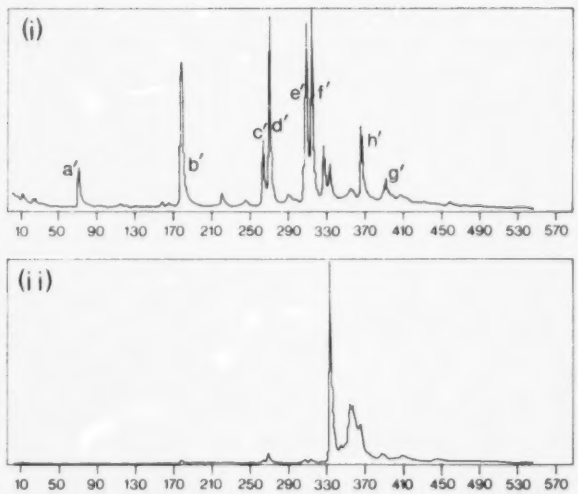


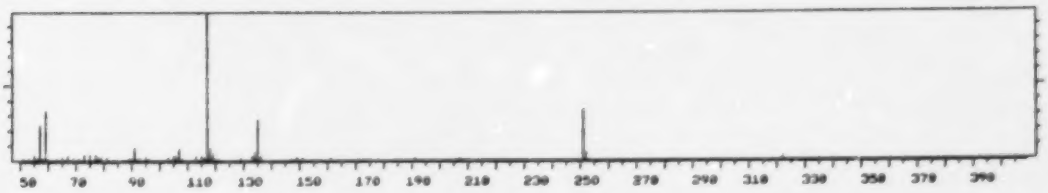
Figure 13. Total and specific ion chromatogram of the methylated acidic extract of the effluent from the Elmira WPCP, December 5, 1979. (i) Total ion chromatogram: *a′* – benzothiazole, *b′* – methylmercaptobenzothiazole, *c′* – methyl palmitoleate, *d′* – methyl palmitate, *e′* – methyl oleate, *f′* – methyl stearate, *g′* and *b′* – impurities from slight sample contamination. (ii) Specific ion chromatogram of the m/z 117 ion of the same extract.

mercaptobenzothiazoles in the sewage plant. For simplicity, all peaks from fatty acids are coloured black in Figure 11. The most prominent fatty acids are palmitic and stearic acid, as expected.

The mass spectra of all eight new acids (methylated) are presented in Table 21. The compound numbers refer to the peaks of the same number in the lower part of Figure 11. None of these spectra are present in published libraries of mass spectra.

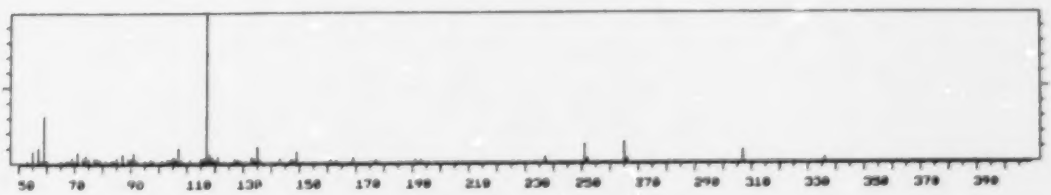
In an attempt to obtain more information about these compounds, acidic extracts of the influent and effluent (24-h composites) of the Elmira WPCP were analyzed. The mass chromatogram of the influent acidic extract (methylated) is shown in Figure 12. The prominent peaks are methyl derivatives of phenol, palmitic, stearic and oleic acids. The specific ion chromatogram for the m/z 117 ion reveals only the small 117 ion associated with fatty acids and indicates that the new compounds observed in Canagagigue Creek are not present in the influent to the WPCP. The mass chromatogram of the effluent acidic extract (methylated) is shown in Figure 13. Along with the fatty acids, benzothiazole and MMBT are present. They may be formed in the WPCP as degradation products of higher substituted benzothiazoles. In addition, the specific ion chromatogram of the m/z 117 ion reveals that the new acids are now present, indicating that they are formed in the Elmira WPCP as degradation products of some unidentified percursor. Further studies of these compounds seem warranted.

Table 21. Mass Spectra of New Acidic Compounds



Compound 1

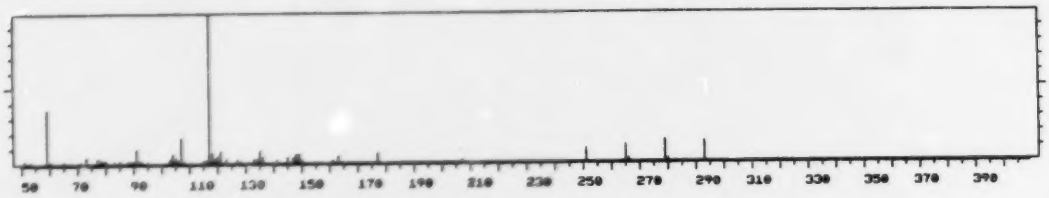
Mass	Intensity	Mass	Intensity	Mass	Intensity
57	24.3	95	1.8	119	3.8
59	34.2	103	1.5	133	2.1
67	2.7	105	2.4	134	4.8
73	3.2	106	2.7	135	27.2
75	3.4	107	6.9	136	2.4
77	3.0	113	2.8	149	1.6
78	1.7	115	2.3	251	31.0
79	1.7	116	1.6	252	4.2
81	1.7	117	100.	322	1.6
91	7.8	118	8.0		



Compound 2

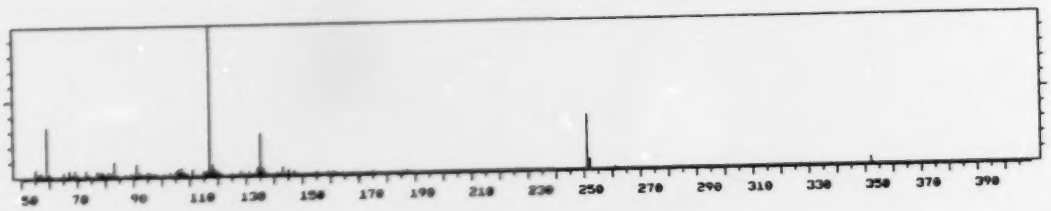
Mass	Intensity	Mass	Intensity	Mass	Intensity
55	8.0	105	3.3	135	10.7
57	10.1	107	9.9	149	7.3
59	31.2	117	100.	169	3.2
69	3.8	118	6.0	237	3.6
71	7.0	119	3.3	251	11.8
74	3.3	121	4.0	265	13.7
87	6.1	127	2.6	307	7.8
91	6.5	133	3.4	336	2.6

Table 21. Continued



Compound 3

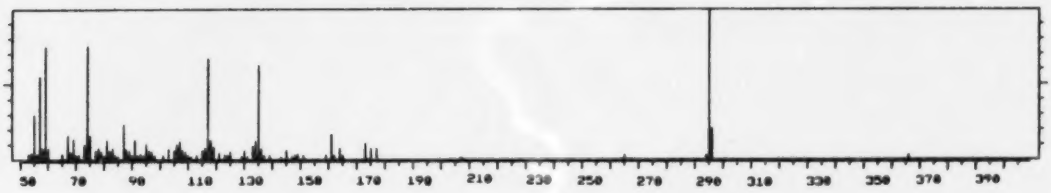
Mass	Intensity	Mass	Intensity	Mass	Intensity
59	36.4	118	7.7	148	5.6
73	3.9	120	4.7	149	5.5
77	3.5	121	8.1	163	4.3
91	9.7	123	3.9	177	6.5
104	6.5	133	3.1	251	9.1
105	3.3	135	8.9	265	11.1
107	17.6	136	4.3	279	14.2
117	100.	145	4.3	293	13.4
		147	3.8		



Compound 4

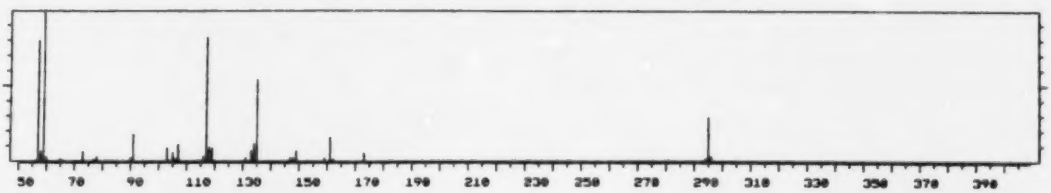
Mass	Intensity	Mass	Intensity	Mass	Intensity
55	4.7	83	9.5	118	7.3
59	32.8	91	8.2	119	4.2
67	4.3	106	4.2	134	4.6
69	4.0	107	4.6	135	27.9
73	4.2	116	3.0	143	5.3
77	3.4	117	100.	251	36.5
				352	4.3

Table 21. Continued



Compound 5

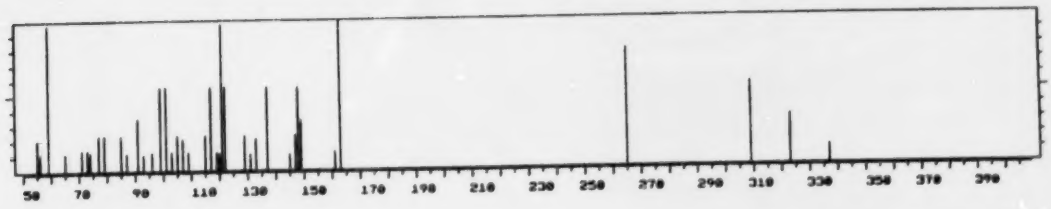
Mass	Intensity	Mass	Intensity	Mass	Intensity
55	29.7	87	24.1	119	8.4
57	56.2	88	6.6	133	8.9
58	7.5	89	6.1	134	11.8
59	75.5	91	13.0	135	63.0
60	7.1	95	10.4	136	7.6
67	15.7	96	6.1	161	21.8
69	13.3	103	7.5	164	7.5
73	10.1	106	9.9	173	10.9
74	76.1	107	12.3	175	7.1
75	16.2	108	6.6	177	7.5
78	7.1	115	6.1	295	100.
81	12.7	116	7.5	296	20.3
83	7.5	117	67.8	366	2.3
		118	12.7		



Compound 6

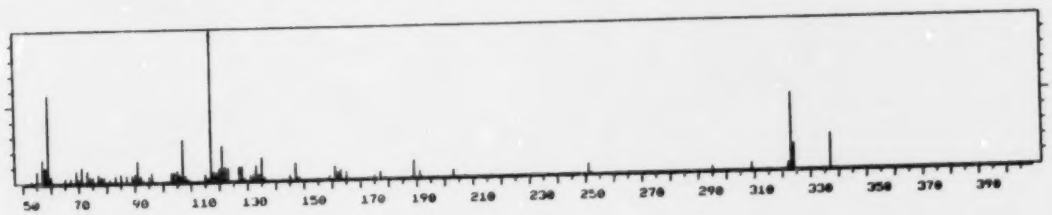
Mass	Intensity	Mass	Intensity	Mass	Intensity
57	81.2	105	5.2	134	11.4
58	6.7	107	10.4	135	54.1
59	100.	117	83.3	149	6.7
73	6.2	118	9.3	161	15.6
91	17.7	119	8.3	173	4.9
103	8.3	133	6.7	295	29.1

Table 21. Continued



Compound 7

Mass	Intensity	Mass	Intensity	Mass	Intensity
55	20.8	105	22.6	147	22.6
59	97.3	107	20.8	148	55.6
77	22.6	115	22.6	149	33.0
79	22.6	117	55.6	163	100.
85	22.6	121	97.3	265	78.2
91	34.7	122	55.6	309	55.6
99	55.6	129	22.6	323	33.0
101	55.6	133	20.8	337	12.1
		137	55.6		



Compound 8

Mass	Intensity	Mass	Intensity	Mass	Intensity
55	7.2	104	5.7	133	10.1
57	15.1	105	6.7	135	15.6
58	9.9	107	27.6	147	10.9
59	58.3	117	100.	161	8.3
69	7.2	118	5.7	163	5.8
71	10.1	120	8.3	189	11.6
73	7.8	121	23.4	251	6.7
91	13.5	122	9.1	323	50.7
96	5.7	123	8.3	324	16.6
103	5.8	127	9.1	337	23.1
		128	9.1		

Discussion

There were two major objectives of this first year of activities. They were

1. to define ecological zones in the creek using biological and water chemistry parameters and

2. to identify major organic contaminants in the creek and to select those worthy of further study.

The discussion of results will cover each objective separately.

ECOLOGICAL STUDIES

The water chemistry data given in Table 2 and Figures 4 and 5 confirm that within the study region, the Elmira WPCP is the only significant point source for ammonium, nitrate, total phosphorus, filtered reactive phosphorus, and sulphate. The sulphate data are particularly interesting. This ion can be considered conservative, and levels of sulphate in the stream, which rise sharply at the WPCP, do not decline significantly downstream. Dilution by surface or groundwater is minimal and therefore unlikely to be a cause of decreased contaminant concentrations downstream from Elmira. Thus, the disappearance of ammonium ion, which can reach several milligrams per litre in the stream near the WPCP, is due to assimilation and nitrification and not to dilution. The water chemistry parameters also indicate that the WPCP effluent can form a very significant portion of total stream flow at certain times of the year.

While these chemical analyses were useful in demonstrating the occurrence of assimilation and nitrification downstream, the benthic survey and, to some extent, the fish survey were of more use in determining the ecological zones in the creek. The benthic results indicate that the Woolwich reservoir has a somewhat detrimental effect on the stream invertebrates, while a severe detrimental effect occurs downstream from the Elmira WPCP and extends as far as CN-3. The occurrence of clean water fauna at CN-4 and CN-5 indicates a general improvement in water quality, and the stream appears to be in better condition at CN-5 than at the sites upstream from Elmira. Thus, recovery from the environmental stress of the WPCP appears to take place over a distance of 7 km and is virtually complete at the confluence of the Canagagigue and the Grand River. These conclusions are supported by the fish surveys, which also indicated a severe local detrimental effect in the vicinity of the WPCP.

All of these results are to be expected downstream from a sewage plant whether or not the plant receives large quantities of synthetic chemicals (Hynes, 1960). In general, the survey of fish meristics also revealed that the Elmira WPCP exhibited no great effect on fish health, although there was a considerable decline in numbers in the immediate vicinity of the plant. Rock bass at CN-2 were in poorer health than those in other parts of the stream, but this could not be unambiguously attributed to organic contaminants, since their preferred food sources were largely absent at this site.

The study area thus appears to represent a fairly typical situation involving the recovery of a stream from the environmental stress of a sewage plant. Since several types of synthetic organic contaminants were found at levels higher than would normally be encountered, the Canagagigue offers a unique opportunity to study the environmental pathways of these chemicals under relatively common environmental conditions.

SYNTHETIC CHEMICALS

In general, fewer types of synthetic organic chemicals were found in the dissolved phase than had been expected. Nevertheless, several compounds were chosen for further intensive study. These were (a) chlorophenols, (b) lindane, (c) benzothiazoles, and (d) unidentified acidic compounds.

Chlorophenols are on the Environmental Contaminants Act priority list and are considered of importance because of their toxicity and distribution in the environment. Since they are much more water soluble than many organochlorine contaminants, their environmental pathways are likely different. Areas on which the study will concentrate are

1. the factors controlling the distribution of chlorophenols in benthic invertebrates,

2. the reasons why chlorophenols are found at such high levels in leeches in Canagagigue Creek,

3. the route of their disappearance from the stream, and

4. the route of bioaccumulation of chlorophenols in fish and the distribution of accumulated chlorophenols in fish organs.

Lindane is the most prominant neutral organochlorine contaminant in the stream. Thus, its distribution in benthic fauna and fish organs will be compared with that of the chlorophenols to determine similarities and differences in the pathways of accumulation and degradation of neutral vs. acidic organochlorines.

Benzothiazoles are an important commercial chemical for the rubber industry. Millions of kilograms of rubber dust are worn from tires each year and deposited along roadsides. This rubber dust can contain as much as 2% benzothiazoles which can be readily leached from the rubber by water. These compounds are also used as antioxidants in applications such as automobile antifreeze, so that considerable quantities can enter the aquatic environment. The pathways of degradation of these compounds are virtually unknown. Future work on these compounds will therefore concentrate on

1. the route of formation of MMBT and its sulfone and sulfoxide (presumably via degradative processes from benzothiazoles manufactured in Elmira),

2. the route of disappearance of these compounds from the stream, and

3. the method of analysis for these compounds in Canagagigue biota.

The unidentified acidic compounds are included for completeness, since all indications are that they are present at high levels. The study will concentrate on

1. the identification of the compounds producing the 117 series in the mass spectrum and

2. the identification of the precursors to these compounds and confirmation of the route of their formation in the WPCP.

References

Brownlee, B., J.H. Carey and M.E. Fox. 1981. A review of benzothiazoles in the aquatic environment. Scientific Series No. 126, Inland Waters Directorate, Burlington, Ontario.

Brinkhurst, R.O. and D.G. Cook. 1974. Aquatic Earthworms (Annelida: Oligochaeta). Chapter 5. *In* Pollution Ecology of Freshwater Invertebrates, C.W. Hart, Jr., and S.L.H. Fuller (eds.), Academic Press, New York, 389 pp.

Carlander, K.D. 1969. *Handbook of Freshwater Fishery Biology*. Vol. 1. The Iowa State University Press, 752 pp.

Carlander, K.D. 1977. *Handbook of Freshwater Fishery Biology*. Vol. 2. The Iowa State University Press, 431 pp.

Chau, A.S.Y. and J.A. Coburn. 1974. Determination of pentachlorophenol in natural and waste waters. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 57(2): 389-393.

Crysler, Davis and Jorgenson Ltd., Consulting Engineers. 1965. Grand Valley Conservation Authority Canagagigue Creek Study. GRCA Water Management Library Technical Report.

Crysler and Lathem, Consulting Engineers. 1971. Woolwich Dam – Functional Design Study. GRCA Water Management Library Technical Report.

Elmira and Woolwich Chamber of Commerce. 1980. Industrial Directory.

Environment Canada. 1973, 1977-80. Water Survey Data. Annual reports, Water Survey of Canada, Inland Waters Directorate.

Hilgetag, G. and A. Martini. 1972. *Preparative Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.

Hynes, H.B.N. 1960. *The Biology of Polluted Waters*. Liverpool University Press, Liverpool, 202 pp.

Kobayashi, K. and H. Akitake. 1975. Studies on the metabolism of chlorophenols in fish. 1. Absorption and excretion of PCP by goldfish. Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish. 41(1): 87-92.

Kramer, C.Y. 1956. Extension of multiple range tests to group means with unequal numbers of replications. Biometrics, 12: 307-310.

MOE. 1974, 1977-79. Water Quality Data: Ontario Lakes and Streams. Annual reports, Ontario Ministry of the Environment.

MOE. 1980. Water Pollution Control Plant Operating Summary. Ontario Ministry of the Environment.

Sampson, R., I. Valdmanis, R.H. Larose and A.W. Wolkoff. 1977. Procedure for the Quantitative Liquid Chromatographic Separation and Clean Up of 18 Organo-Chlorine Pesticides and PCB's in Extracts of Water, Wastewater, Fish or Sediment. Water Quality Branch Report, 8 pp.

Scott, W.B. and E.J. Crossman. 1973. Freshwater fishes of Canada. Fish. Res. Board Can. Bull. 184: 966.

Southwood, T.R.E. 1966. *Ecological Methods*. Chapman and Hall, London, 391 pp.

Sprague, J.B. Unpublished data.

Vernin, G., C. Siv and J. Metzger. 1978. Synthèse et étude physico-chimique de sulfures, sulfoxydes et sulfones en série thiazolique. J. Heterocyl. Chem. 15: 1361-1366.

Wilhm, J.L. and T.C. Dorris. 1968. Biological parameters for water quality criteria. Bioscience, 18(6): 477-481.

Study Team Participants

NATIONAL WATER RESEARCH INSTITUTE

Environmental Contaminants Division

John Carey
Michael Fox
Janice Metcalfe
Lina Coletta
Richard Tkacz
Henri Huneault

Aquatic Ecology Division

Brian Brownlee
Alex Bobrowski
Gordia MacInnis

GRAND RIVER CONSERVATION AUTHORITY

Staff

Peter Mason
Warren Yerex
Don Leslie
Ron Ross

Students

Gill Yeats
Elizabeth McMurray
Susan Sieradzlci
Robert Purdy

Photo de couverture—

Une vue aérienne prise au sud de la ville d'Elmira (Ontario). *Au centre*, le complexe Uniroyal et l'étang de protection contre l'incendie, l'usine de contrôle de la pollution de l'eau de Woolwich/Elmira se trouvant à l'arrière des lagons de traitement des eaux d'Uniroyal; *en haut, à gauche*, site d'échantillonnage CN-2 près du coude de la rivière. (*Courtoisie de R. Johnson, Direction des services d'information, ministère de l'Environnement de l'Ontario*)

Environnement Canada Environment Canada

Devenir et effets des contaminants des eaux du ruisseau Canagagigue

1. Écologie du cours d'eau et identification des principaux contaminants

J.H. Carey,* M.E. Fox,* B.G. Brownlee,† J.L. Metcalfe,* P.D. Mason‡ et W.H. Yerex‡

*Division des contaminants environnementaux, Institut national de recherche sur les eaux

†Division de l'écologie aquatique, Institut national de recherche sur les eaux

‡Groupe d'études biologiques, *Grand River Conservation Authority*, 400 Ch. Clyde, Cambridge (Ontario)

ÉTUDE Nº 135, SÉRIE SCIENTIFIQUE

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE SUR LES EAUX
DIRECTION GÉNÉRALE DES EAUX INTÉRIEURES
CENTRE CANADIEN DES EAUX INTÉRIEURES
BURLINGTON (ONTARIO) 1983

Canada

Table des matières

Page

RÉSUMÉ vii

ABSTRACT vii

REMERCIEMENTS ix

1. INTRODUCTION 1

2. L'ÉCOLOGIE DU RUISSEAU CANAGAGIGUE 3
   - Introduction 3
   - Qualité de l'eau et débit 5
   - Inventaire des invertébrés benthiques 8
   - Inventaire ichtyologique 15
   - Variations méristiques des poissons 17
     - Ménés à nageoires rouges 17
     - Meuniers noirs 19
     - Crapets de roche 19

3. PRODUITS CHIMIQUES SYNTHÉTIQUES DANS LE RUISSEAU CANAGAGIGUE . 20
   - Introduction 20
   - Chlorophénols 20
   - Contaminants organochlorés neutres 26
   - Composés neutres (non chlorés) 26
   - Composés acides (non chlorés) 29

4. DISCUSSION 35
   - Études écologiques 35
   - Produits chimiques synthétiques 35

RÉFÉRENCES 37

APPENDICE. Groupe de travail 38

Tableaux

1. Industries situées à Elmira 2
2. Gamme et moyennes des valeurs de la qualité de l'eau du ruisseau Canagagigue 5
3. Débits 7
4. Débits relatifs instantanés de l'usine de traitement d'Elmira et du ruisseau Canagagigue au site CN-2 de mai à novembre 1980 7
5. Liste des taxa d'invertébrés benthiques 10
6. Nombres totaux d'individus et de taxa et indices de diversité, relevé benthique de 1980 14
7. Inventaire ichtyologique du ruisseau Canagagigue, 1980 16

Tableaux (suite)

Page

8. Comparaison des facteurs de condition (K) de trois espèces de poissons 17
9. Résumé des données méristiques sur les poissons 18
10. Valeurs moyennes de K pour diverses classes de longueur de ménés à nageoires rouges 19
11. Concentrations de chlorophénols dans les eaux non filtrées du ruisseau Canagagigue, 1980 21
12. Apports de chlorophénols par l'usine de traitement d'Elmira au ruisseau Canagagigue, 12 décembre 1980 21
13. Concentrations de chlorophénols dans les poissons du ruisseau Canagagigue, 1980 . . . 22
14. Concentrations de chlorophénols dans le benthos du ruisseau Canagagigue, novembre 1980 24
15. Concentrations de chlorophénols chez les écrevisses du ruisseau Canagagigue, 1980 . . 25
16. Concentrations de chlorophénols chez les grenouilles du ruisseau Canagagigue, novembre 1980 25
17. Concentrations d'autres composés organochlorés présents dans l'eau non filtrée du ruisseau Canagagigue, 9 juin 1980 26
18. Composés non chlorés neutres au site CN-2, 1980 27
19. Spectres de masse de quatre composés importants présents dans le ruisseau Canagagigue 28
20. Concentrations des composés neutres non chlorés dans le ruisseau Canagagigue, 1980-1981 29
21. Spectres de masse des nouveaux composés acides. 31

Illustrations

Figure 1. Carte de la région étudiée et sites d'échantillonnage 3
Figure 2. Photographies des sites étudiés et de leurs environs 4
Figure 3. Débits au site CN-4 du ruisseau Canagagigue en 1973 et 1980 6
Figure 4. (a) Profils des concentrations en ammonium, nitrite, nitrate, phosphore réactif soluble, phosphore total et sulfate le long du ruisseau Canagagigue et (b) concentrations d'ammonium et de sulfate au site CN-2 au cours d'une période de 24 heures le 24 juillet 1980 6
Figure 5. (a) Profils des concentrations en ammonium, nitrite, nitrate, phosphore réactif soluble, phosphore total et sulfate le long du ruisseau Canagagigue et (b) concentrations d'ammonium et de sulfate au site CN-2 en une période de 24 heures le 14 octobre 1980. 7
Figure 6. Concentrations d'ammonium, de nitrate, de phosphore réactif filtré et de sulfate en fonction du débit réciproque du ruisseau Canagagigue pour 1977, 1978 et 1979 8
Figure 7. Diversité de la communauté benthique 9
Figure 8. Distributions des populations de certains organismes benthiques dominants du ruisseau Canagagigue, 1980 14
Figure 9. Tendance de l'état général de santé des poissons de trois espèces dominantes . 17
Figure 10. Chromatogramme (chromatographie gazeuse en capillaire et DIF) d'un extrait neutre provenant du ruisseau Canagagigue, 12 novembre 1980 29

Illustrations (suite)

Page

Figure 11. Chromatogramme ionique total de l'extrait acide méthylé du 10 septembre 1980 et chromatogramme ionique spécifique de l'ion m/z 117 du même extrait 29

Figure 12. Chromatogramme ionique total de l'extrait acide méthylé des eaux alimentant l'usine de traitement d'Elmira, 5 décembre 1979; chromatogramme ionique spécifique de l'ion m/z 74 du même extrait; chromatogramme ionique de l'ion m/z 117 du même extrait 30

Figure 13. Chromatogrammes ioniques total et spécifique de l'extrait acide méthylé des effluents de l'usine de traitement d'Elmira, 5 décembre 1979 et chromatogramme ionique spécifique de l'ion m/z 117 du même extrait 30

Résumé

Pour étudier les organismes vivant dans le ruisseau Canagagigue, on a fait le prélèvement saisonnier du poisson et du benthos en six stations situées entre le réservoir Woolwich et le confluent de la rivière Grand en Ontario. On traite des tendances de l'abondance et de la diversité des espèces et on a déterminé un indice de diversité de la faune benthique à chaque station. Chez le poisson et le benthos, l'abondance et la diversité des espèces décroissent en aval du point de contamination. À la station la plus en aval, l'auto-épuration du ruisseau est presque complète comme en témoignent l'abondance et la diversité des espèces.

Pour ce qui est des contaminants organiques de synthèse, on a décelé des chlorophénols, des benzothiazoles et du lindane, à concentrations élevées, en aval d'Elmira, comparativement aux concentrations en amont. On a aussi constaté qu'un ensemble de composés acides indéterminés s'était formé dans l'usine d'épuration de Woolwich/Elmira, à partir de précurseurs inconnus. La concentration de tous les contaminants observés a notablement diminué vers l'aval, en raison de la distance. On a constaté que les chlorophénols s'étaient accumulés chez le benthos et le poisson. L'étude servira de base à un examen fouillé des mécanismes de l'accumulation et de la dégradation des contaminants mentionnés dans le ruisseau.

Abstract

A study of the biological community of Canagagigue Creek was conducted by seasonally collecting fish and benthos from six sites between the Woolwich Reservoir and the confluence with the Grand River, Ontario. Trends of species abundance and diversity are discussed, and a diversity index has been calculated for the benthic fauna at each site. Fish and benthos both demonstrated a clear pattern of markedly decreased abundance and species diversity below the site of contaminant inflow relative to the upstream sites. At the farthest downstream site, virtually complete recovery from the environmental stress was demonstrated by high abundance and species diversity.

A survey of synthetic organic contaminants was also conducted. Chlorophenols, benzothiazoles and lindane were all present at elevated levels downstream from Elmira when compared with their concentrations at the upstream sites. A series of unidentified acidic compounds was also discovered to have been formed in the Woolwich/Elmira Water Pollution Control Plant from unidentified precursors. All of the observed contaminants decreased significantly in concentration with distance downstream. The chlorophenols were found to have accumulated in benthos and fish. This study will form the basis of an in-depth examination of the pathways of accumulation and degradation of these synthetic organic contaminants in the stream.

Remerciements

Nous voulons remercier Dennis Delorme (INRE) de l'aide apportée lors de la mise sur pied de l'étude ainsi que Archie McLarty, Stan Irwin, Bob Miller et Wayne Jackman (ministère de l'Environnement de l'Ontario) et Tony Smith (Grand River Conservation Authority) de leur très utile collaboration. Il faut aussi souligner l'aide fournie par le personnel de l'usine de traitement de Woolwich-Elmira et par John Coburn et son équipe (Direction de la qualité des eaux, Environnement Canada, région de l'Ontario).

Nous remercions aussi Ken Bradley, Bill Shipley et Jack Pym (*Uniroyal Chemicals Canada*) qui nous ont fourni des renseignements et des échantillons de produits.

L'étude a été subventionnée en partie par Environnement Canada dans le cadre des Fonds pour les contrats de recherche sur les contaminants de l'environnement (projet nº 9805).

Introduction

Le public s'inquiète de plus en plus des effets que les produits chimiques organiques synthétiques peuvent avoir sur l'environnement et des dangers qu'ils peuvent présenter pour l'homme. Un grand nombre de produits chimiques pouvant être toxiques sont disséminés en faibles concentrations dans l'environnement et peuvent être concentrés dans les organismes, y compris ceux dont se nourrit l'homme. Nos connaissances de la dynamique générale dans l'environnement des produits organiques synthétiques sont insuffisantes, même si on a déjà effectué des recherches sur les diverses propriétés de ces composés. Les organismes de réglementation doivent, pour être en mesure de tenir compte des inquiétudes de la population, disposer de plus de connaissances relativement à l'entrée, à la distribution, au déplacement et au devenir de ces contaminants.

La plus grande partie des recherches sur les propriétés de ces composés est effectuée en laboratoire où les scientifiques peuvent exercer un certain contrôle sur les variables expérimentales. Malheureusement, les résultats obtenus avec un nombre réduit de variables sont d'application moins directe sur le terrain. Nous avons besoin d'études complémentaires du comportement des contaminants en situations réelles dont les résultats pourront être comparés à ceux obtenus en laboratoire. En 1979, l'Institut national de la recherche sur les eaux (INRE) décidait, comme première étape en vue d'atteindre cet objectif, d'amorcer une étude chimique et biologique détaillée portant sur la distribution et la dynamique de l'élimination de composés organiques synthétiques présents dans un écosystème aquatique pollué. La ville d'Elmira a été choisie comme site de l'étude après un relevé préliminaire ayant porté sur un grand nombre de localités de l'Ontario. Ont collaboré à cette étude la Division des contaminants environnementaux et la Division de l'écologie aquatique de l'INRE et le groupe d'études biologiques de la *Grand River Conservation Authority* (GRCA).

Elmira, la plus importante agglomération du canton de Woolwich (16 000 habitants), est une ville industrialisée dans un canton essentiellement agricole. On pourra trouver au tableau 1 la liste des principales activités industrielles d'Elmira (Chambre de commerce d'Elmira et Woolwich, 1980). Outre plusieurs industries essentiellement sans effluents, il en existe plusieurs autres dont les eaux résiduaires peuvent contenir des produits organiques synthétiques, comme *Borg Textiles*, dont les effluents peuvent contenir divers colorants ou être porteurs de pigments; *Nutrite Inc.*, firme fabriquant et conditionnant des fertilisants et des herbicides pour utilisations agricoles et domestiques et *Uniroyal Chemical*, firme fabriquant une large gamme de produits chimiques à utilisations spéciales pour les industries du caoutchouc et de l'agriculture. Les effluents de ces usines sont traités à une seule installation de traitement des eaux résiduaires dont les restes sont rejetés dans le ruisseau Canagagigue, sur le territoire de la ville. On a, aux fins de la présente étude, considéré la conduite d'évacuation de l'usine de traitement d'Elmira comme une source ponctuelle de produits organiques synthétiques rejetés dans le cours d'eau et l'on n'a pas tenté d'identifier les sources industrielles de chacun des composés.

Plusieurs particularités font du ruisseau Canagagigue un endroit intéressant pour ce type d'étude. Il y a, tout d'abord, la présence dans la ville d'usines de produits chimiques spéciaux qui assurent pratiquement que les eaux usées alimentant l'usine de traitement contiennent certains composés d'intérêt dont un bon nombre pourraient être non biodégradables et donc être rejetés dans le cours d'eau. Deuxièmement, l'usine de traitement est conçue en fonction d'une alimentation dont 75 % de la DBO est d'origine industrielle et, le ruisseau Canagagigue étant relativement petit, les effluents de l'usine de traitement représentent une partie appréciable de l'écoulement en aval d'Elmira. Les moyennes mensuelles indiquent que les effluents de l'usine de traitement peuvent constituer jusqu'à 15 % du débit du ruisseau (voir plus loin). La concentration de certains composés dans les eaux du cours d'eau devrait donc être suffisamment élevée pour permettre une mesure facile. Troisièmement, la petite taille du cours d'eau permet d'effectuer des prélèvements biologiques très variés. De plus, cette zone est suffisamment près des administrations centrales de l'INRE et de la GRCA pour permettre des visites quotidiennes; il est donc possible d'effectuer des mesures sur une base annuelle et d'étudier, selon les besoins, certaines particularités de façon détaillée. Finalement, la particularité la plus importante réside dans le fait que

Tableau 1. Industries situées à Elmira

Industries	Produits	Nombre d'employés
B&L Metal Products (Elmira) Ltd.	Enclos à porcs ou à bétail, compacteurs de déchets, emboutissage métallique	52
Borg Textiles Canada Ltd.	Fourrure synthétique, tissus à longues fibres	178
Elmira Machine Industries Ltd.	Usinage métallique sur demande, pompes à vide	18
Elmira Stove Works	Poêles à bois	22
Ferguson & O'Reilly Co. Ltd.	Retraitement de déchets d'usines textiles	26
G.B.R. Metal Fabrication Inc.	Remorques	24
Martin Feed Mills Ltd.	Provendes, nourriture pour animaux familiers et poissons	180
M.K. Martin Enterprises Inc.	Construction métallique sur demande, équipements agricoles	22
McKee Industries Ltd.	Équipements agricoles	407
Nutrite Inc.	Fertilisants	24
Park Avenue Wear Ltd.	Vêtements pour enfants	85
Procast Foundries Inc.	Fonderie de fonte	36
Reist Welding Ltd.	Équipements agricoles	23
Relmech Manufacturing Ltd.	Isolants électriques	64
Roxton Furniture Ltd.	Meubles en érable	120
Shoemaker Mill Equipment Inc.	Convoyeurs, élévateurs à godets, trémies	40
Sulco Chemicals Inc.	Acide sulfurique	15
Uniroyal Chemical, Division of Uniroyal Ltd.	Produits chimiques pour l'industrie du caoutchouc et l'agriculture, polyuréthanes	363
The Wind Turbine Co. of Canada Ltd.	Tours, antennes	39

l'écosystème dans son entier, si l'on fait exception d'effets locaux très marqués, ne semble pas avoir été modifié de façon vraiment importante, de sorte qu'il devrait être possible d'appliquer les résultats obtenus à d'autres cours d'eau du Canada présentant les mêmes caractéristiques générales.

L'étude, telle que conçue, comporte trois phases dont chacune devrait durer au moins un an. Ces phases sont : *Phase I* : (a) Une étude des divers aspects de la biologie du cours d'eau, y compris la détermination des zones importantes du point de vue écologique et importantes également pour le choix de points d'échantillonnage devant être utilisés pour les études détaillées ultérieures. (b) Une étude chimique, effectuée concurremment, portant sur l'identification des divers composés organiques synthétiques présents dans le cours d'eau et la détermination de ceux d'entre eux qui conviendraient à une étude détaillée ultérieure. *Phase II* : (a) Un échantillonnage détaillé des divers compartiments du cours d'eau visant à déterminer les processus importants influant sur les composés identifiés à la phase I. (b) Une étude de certains aspects de la biologie du cours d'eau afin d'identifier les effets des contaminants. La formulation d'hypothèses relatives aux facteurs modifiant l'accumulation et (c) la dégradation des contaminants dans le cours d'eau et aux effets biologiques possibles de ces contaminants. *Phase III* : La vérification en laboratoire des hypothèses formulées à la phase II. L'étude d'autres cours d'eau du Canada effectuée dans le but de vérifier les possibilités d'application générale des conclusions tirées lors de la présente étude.

Après certains échantillonnages préliminaires effectués en 1979, on s'est résolument mis à la tâche en 1980 et on a commencé les travaux de la phase I. Le présent rapport contient les résultats de cette année de recherche.

L'écologie du ruisseau Canagagigue

INTRODUCTION

Le ruisseau Canagagigue est un tributaire peu important de la rivière Grand qui se déverse dans le lac Érié. Le bassin versant du ruisseau, approximativement triangulaire, mesure environ 19 km de longueur et 10 km de largeur. Sa surface de drainage est de 143 km^2 (Crysler, Davis et Jorgenson Ltd., 1965). Le bassin de Canagagigue est «typiquement canadien» en ce sens qu'il a été formé par la glaciation. La direction générale de l'écoulement du ruisseau est vers le sud-est. Il prend son origine dans les collines de Waterloo, dans le canton de Peel, et coule dans les champs de drumlins de Guelph, dans la partie sud-est du canton de Woolwich. Environ 80 % de la superficie du bassin est utilisée comme sols agricoles productifs et 10 %, comme boisés (Crysler, Davis et Jorgenson Ltd., 1965).

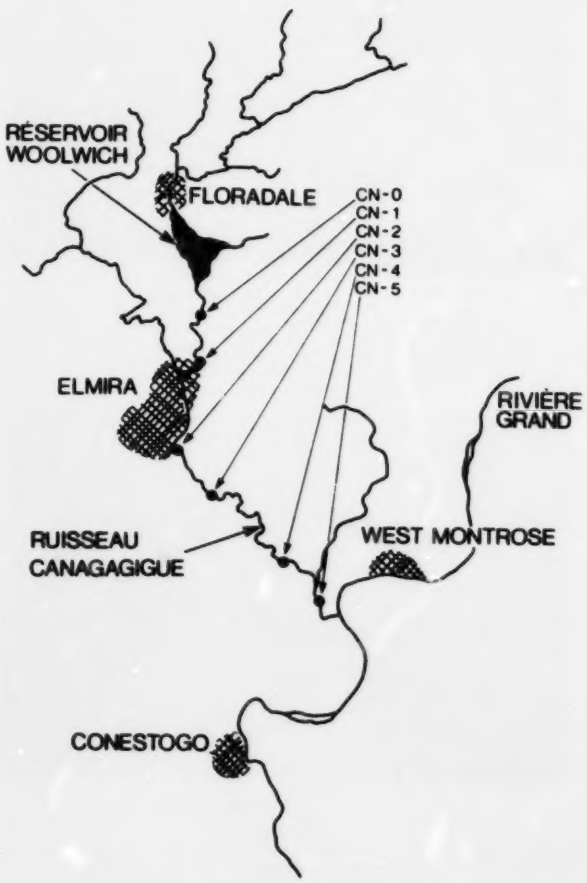


Figure 1. Carte de la région étudiée et sites d'échantillonnage.

Le segment du ruisseau actuellement étudié s'étend sur environ 13 km, depuis le barrage de Woolwich, en amont, jusqu'au point de confluence avec la rivière Grand, de l'autre côté de la ville d'Elmira (fig. 1). Ce segment de ruisseau a trois tributaires dont deux, nettoyés et entretenus, servent de fossés de drainage municipaux. Le drain municipal n^o 2 se déverse dans le ruisseau au niveau de la limite nord de la ville d'Elmira, le drain n^o 1 se déversant à la limite la plus au sud de la ville. Le débit de ces deux drains est considérable au printemps, mais faible aux autres moments de l'année (Crysler, Davis et Jorgenson Ltd., 1965). Le troisième tributaire se déverse dans le ruisseau à environ 1 km en amont du point de confluence avec la rivière Grand.

Le barrage et le réservoir Woolwich influent de façon importante sur les caractéristiques physiques et la qualité de l'eau du ruisseau Canagagigue. Le barrage, terminé en 1974, a été construit dans le but d'augmenter le débit du ruisseau en période sèche. L'analyse des débits des effluents de l'usine de traitement des eaux résiduaires d'Elmira a montré qu'en périodes de faible débit, le volume des effluents du traitement était, de façon constante, supérieur à 10 % de celui du ruisseau (Crysler et Lathem, 1971). L'augmentation normale du débit du ruisseau devait être de 280 L·s^{-1}.

On a choisi six sites du ruisseau Canagagigue pour la présente étude (fig. 1). Les sites CN-0 et CN-1 sont des emplacements «témoins» situés respectivement à 4.13 et 1.38 km en amont de l'usine de traitement d'Elmira. Le site CN-2 est à environ 0.16 km en aval du point de rejet des effluents de l'usine. Les sites CN-3, CN-4 et CN-5 sont respectivement 1.67, 5.48 et 7.35 km en aval de l'usine de traitement et correspondent à diverses étapes de «récupération». Les six photographies présentées à la figure 2 représentent les sites et leurs environs.

CN-0

CN-1

CN-2

CN-3

CN-4

CN-5

Figure 2. Photographies des sites étudiés et de leurs environs.

QUALITÉ DE L'EAU ET DÉBIT

On peut obtenir les données relatives à la qualité de l'eau, pour les années antérieures, en consultant les publications du ministère de l'Environnement de l'Ontario (MOE, 1974, 1977–1979). Les emplacements d'amont et d'aval sont, respectivement, les sites CN-0 et CN-3. Le débit est mesuré par les Relevés hydrographiques du Canada (DGEI, 1973, 1977–1980) au site CN-4. Les données relatives à l'usine de traitement d'Elmira sont tirées de la publication *WPCP Operating Summary* du ministère de l'Environnement de l'Ontario (MOE, 1980).

Les débits quotidiens pour 1973 (avant la construction du réservoir) et pour 1980 (après la construction) sont présentés à la figure 3. Les valeurs sont conformes à la tendance prévue d'un écoulement important au printemps (de mars à mai) et faible en été (de juin à septembre). Les débits d'automne et du début de l'hiver varient d'année en année.

Les données relatives à la qualité de l'eau pour les années antérieures et les résultats de nos analyses de 1980 confirment le fait qu'Elmira est une source ponctuelle de plusieurs espèces chimiques. Des données sur la qualité de l'eau en 1974 et 1979 aux sites CN-0 et CN-3 sont présentées au tableau 2. La température et le pH n'atteignent pas des valeurs extrêmes. Les concentrations d'oxygène ont quelque peu augmenté depuis 1974. Les concentrations d'aval de plusieurs espèces chimiques sont élevées; ce sont les teneurs en ammonium, nitrite, phosphore total, phosphore réactif filtré, sulfate, chlorure et

Tableau 2. Gamme et moyennes des valeurs de la qualité de l'eau du ruisseau Canagagigue

Paramètre (mg/L)	1979		1974	
	CN-0	CN-3	CN-0	CN-3
Température °C	0.5–20.0 (9.7)*	1.0–23.0 (10.3)	0.0–25.0 (12.3)	3.0–24.0 (12.2)
pH	7.05–8.46 (8.0)	7.14–8.20 (7.75)	7.4–8.6 (8.05)	7.7–8.4† (7.9)
Oxygène	8.4–13.1 (11.2)	6.1–12.6 (9.6)	1.2–12.2 (6.1)	1.6–12.0 (5.5)
Matières en suspension	5.0–54.0 (24.1)	6.0–29.0 (18.3)	5–45 (15)	0.70 (17)
Alcalinité†	175–207 (193)	185–224 (205)	144–240 (202)	184–194 (226)
Calcium	50.0–84.0 (62.4)	57.0–108.0 (78.0)	N.D. N.D.	N.D. N.D.
Sulfate	21.5–61.0 (40.1)	39.5–323.0 (169.1)	N.D. N.D.	N.D. N.D.
Chlorure	12.0–25.5 (16.4)	1.9–161.0 (83.4)	9–65 (20)	12–236 (83)
P total	0.047–0.212 (0.126)	0.121–0.430 (2.251)	0.038–0.360 (0.124)	0.110–0.750 (0.234)
P réactif filtré	0.001–0.140 (0.034)	0.001–0.250 (0.092)	0.001–0.220 (0.036)	0.034–0.460 (0.100)
N-ammonium	0.020–0.533 (0.277)	0.430–6.200 (2.629)	0.01–1.60 (0.24)	0.34–34.0 (4.62)
N-nitrite	0.015–0.130 (0.059)	0.038–0.330 (0.189)	0.019–0.310 (0.081)	0.039–1.600 (0.265)
N-nitrate	0.38–8.20 (3.05)	0.65–15.70 (3.70)	0.69–7.50 (3.47)	1.90–7.00 (4.27)
Mercure (µg/L)	0.02–5.2 (2.09)	0.02–5.0 (1.79)	N.D. N.D	N.D. N.D.
Phénols (µg/L)	1.0–2.0 (1.1)	1.0–56.0 (15.4)	N.D. N.D.	N.D. N.D.

* Les valeurs moyennes sont entre parenthèses.
† Seulement une partie de l'année.
N.D.–Valeurs non disponibles.
Source : Données du Ministère ontarien de l'Environnement.

phénols. La teneur de nitrate n'est que légèrement élevée. Celle du mercure est semblable en amont et en aval. Les concentrations de métaux lourds se situent généralement au seuil de détection, ou légèrement au-dessus, et ne sont pas présentées au tableau 2.

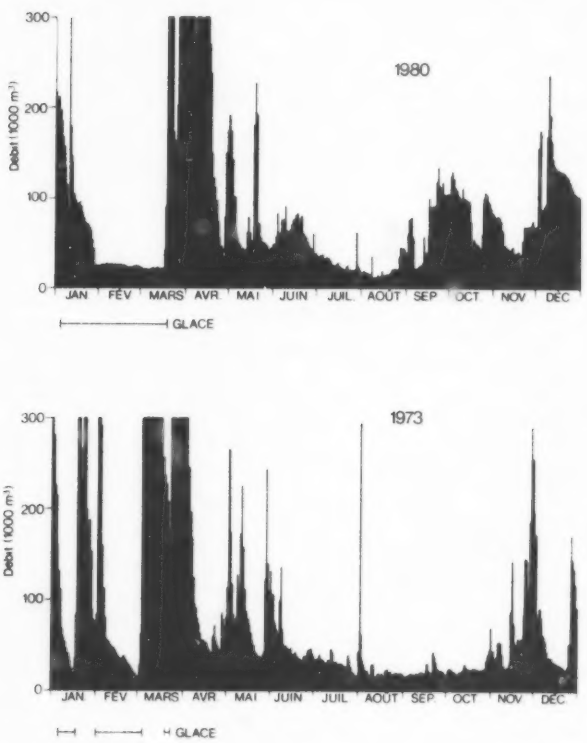


Figure 3. Débits (1000 m³) au site CN-4 du ruisseau Canagagigue en 1973 et 1980 (Environnement Canada, 1973, 1980). Les valeurs supérieures à 300 000 m³ débordent de la figure.

Les figures 4 et 5 indiquent, elles aussi, qu'Elmira est une source ponctuelle d'ammonium, de nitrite, de phosphore total, de phosphore réactif filtré et de sulfate. Ces figures représentent les profils de concentration le long du ruisseau aux six sites. La concentration de toutes ces espèces chimiques augmente en aval de l'usine de traitement d'Elmira. La concentration de nitrate n'est pas conforme à cette tendance. Les profils indiquent une diminution de la concentration d'ammonium et une augmentation de celle du nitrate qui résultent probablement d'une nitrification au sein du cours d'eau. La concentration de nitrite atteint généralement une valeur maximale aux sites CN-3 ou CN-4, comme cela est indiqué à la figure 4. Ce phénomène était à prévoir, cette espèce chimique étant un intermédiaire entre l'ammonium et le nitrate au cours de la nitrification.

Les modes de variations diurnes des concentrations d'ammonium et de sulfate au site CN-2 sont aussi présentés aux figures 4 et 5. Les concentrations sont minimales vers 06 h 00, augmentent jusqu'à midi, fluctuent ensuite jusqu'à minuit avant de décroître à nouveau. Cette tendance est parallèle à celle du débit de l'usine de traitement et corrobore le fait que cette dernière soit la principale source de ces ions dans les eaux du cours d'eau. Les tableaux 3 et 4 donnent une idée générale des débits relatifs des effluents de l'usine de traitement et du ruisseau Canagagigue. On trouvera au tableau 3 une comparaison des débits mensuels pour les années 1979 et 1980. On y note que le débit de l'usine de traitement varie de 1 % à 15 % de celui du ruisseau. On présente au tableau 4 les débits relatifs instantanés pour six dates de prélèvement en 1980 qui ont été obtenus à partir du dosage du sulfate, du chlorure et du sodium dans les effluents de l'usine ainsi qu'au site CN-2. Ces résultats

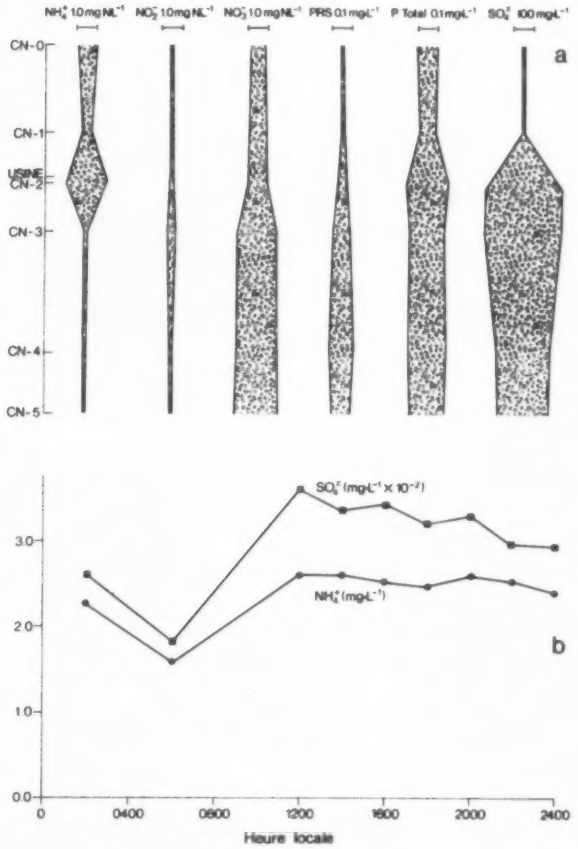


Figure 4. (a) Profils des concentrations en ammonium, nitrite, nitrate, phosphore réactif soluble, phosphore total et sulfate le long du ruisseau Canagagigue et (b) concentrations d'ammonium et de sulfate au site CN-2 au cours d'une période de 24 heures le 24 juillet 1980.

sont imprécis, mais ils montrent que le débit de l'usine de traitement peut représenter jusqu'à 20 % de celui du ruisseau à certains moments de la journée.

Les effluents de l'usine de traitement d'Elmira représentent donc une source ponctuelle importante de plusieurs espèces chimiques. Celles-ci comprennent des matières nutritives comme l'ammonium, des ions stables comme le sulfate et des contaminants organiques comme les phénols. Les concentrations d'ammonium peuvent atteindre plusieurs milligrammes par litre. L'ammonium est une matière nutritive favorisant la croissance des algues et de la végétation aquatique et semble être une source de nitrite et de nitrate par nitrification. Les teneurs de phosphore réactif total et filtré semblent être suffisamment élevées pour stimuler la croissance des algues et des herbes. Celles-ci sont abondantes pendant l'été, période de faibles débits, surtout aux sites CN-3 et CN-4. Les effets de cet apport de matières nutritives sur la productivité du cours d'eau et de l'assimilation des contaminants organiques méritent d'être étudiés de façon plus détaillée.

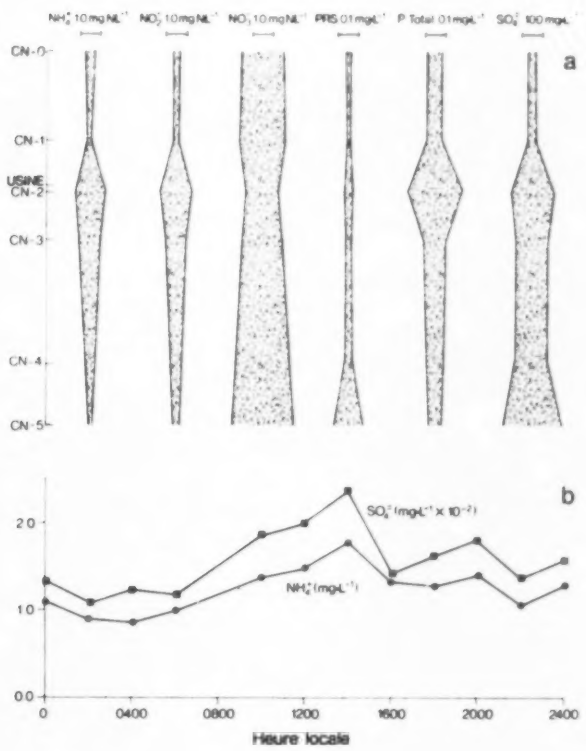


Figure 5. (a) Profils des concentrations en ammonium, nitrite, nitrate, phosphore réactif soluble, phosphore total et sulfate le long du ruisseau Canagagigue et (b) concentrations d'ammonium et de sulfate au site CN-2 en une période de 24 heures le 14 octobre 1980.

Tableau 3. Débits

Année	Mois	U. de traitement d'Elmira (1000 m^3)	Canagagigue (1000 m^3)	D. usine D. ruisseau (%)
1979	Janvier	63.	2 108.9	3.0
	Février	55.3	841.1	6.6
	Mars	180.6	15 430.3	1.2
	Avril	178.2	10 360.3	1.7
	Mai	91.9	2 819.1	3.3
	Juin	72.1	1 347.7	5.3
	Juillet	55.2	1 307.1	4.2
	Août	51.6	1 231.3	4.2
	Septembre	64.6	1 218.4	5.3
	Octobre	93.3	1 260.9	7.4
	Novembre	138.9	2 126.7	6.5
	Décembre	153.7	7 768.3	2.0
				4.2 (1.2–7.4)*
1980	Janvier	120.0	3 588.1	3.3
	Février	99.1	752.8	13.2
	Mars	146.2	6 594.3	2.2
	Avril	182.0	7 114.1	2.6
	Mai	109.3	2 507.9	4.4
	Juin	75.9	1 948.4	3.9
	Juillet	100.2	893.2	11.2
	Août	96.7	663.5	14.6
	Septembre	113.6	2 213.0	5.1
	Octobre	167.3	2 761.3	6.0
	Novembre	134.1	1 768.2	7.6
	Décembre	150.0	4 000.0	3.8
				6.5 (2.2–14.6)*

* Moyenne

Tableau 4. Débits relatifs instantanés de l'usine de traitement d'Elmira et du ruisseau Canagagigue au site CN-2 de mai à novembre 1980

Date	Calculé d'après l'ion de conservation			Moyenne (%)
	Sulfate	Chlorure	Sodium	
23 mai	16	16	N.D.	16
24 juillet	21	20	10	17
10 septembre	12	10	10	11
1 octobre	6	6	4	5
14 octobre	15	7	6	9
12 novembre	21	15	9	15

N.D.–Non disponible

Le bassin versant du ruisseau étant surtout agricole, il y a possibilité d'apports diffus d'herbicides et de fertilisants (nitrate et phosphate) dus au ruissellement et à l'écoulement des eaux souterraines. Les concentrations d'ammonium, de nitrate, de phosphore réactif filtré et de sulfate sont reportés à la figure 6 en fonction du débit réciproque.

Une pente positive indique une dilution en conditions de débit important (ruissellement), tandis qu'une pente négative indique l'existence d'une source diffuse pour cette espèce chimique. Les pentes sont positives pour les concentrations d'ammonium, de phosphore réactif filtré et de sulfate, ce qui correspond aux autres renseignements indiquant que l'usine d'Elmira est la principale source de ces espèces. La pente du nitrate est négative et indique que celui-ci pourrait avoir pour source le ruissellement de fertilisants. On traite dans une autre section des eaux souterraines comme source de contaminants organiques.

INVENTAIRE DES INVERTÉBRÉS BENTHIQUES

On a effectué un inventaire de la structure de la communauté benthique dans le but d'évaluer la qualité relative de l'eau aux six emplacements. Les prélèvements ont été effectués en mai, juillet et novembre 1980 et en janvier 1981.

Les organismes du benthos ont été capturés à l'aide d'un filet fixe à entrée de 285 mm x 185 mm et à mailles de 1 mm. Le fond du cours d'eau était perturbé et soulevé de façon à remplir le filet de cailloux, de gravier, de sable, de détritus et d'amas d'algues. Tous les écotypes disponibles

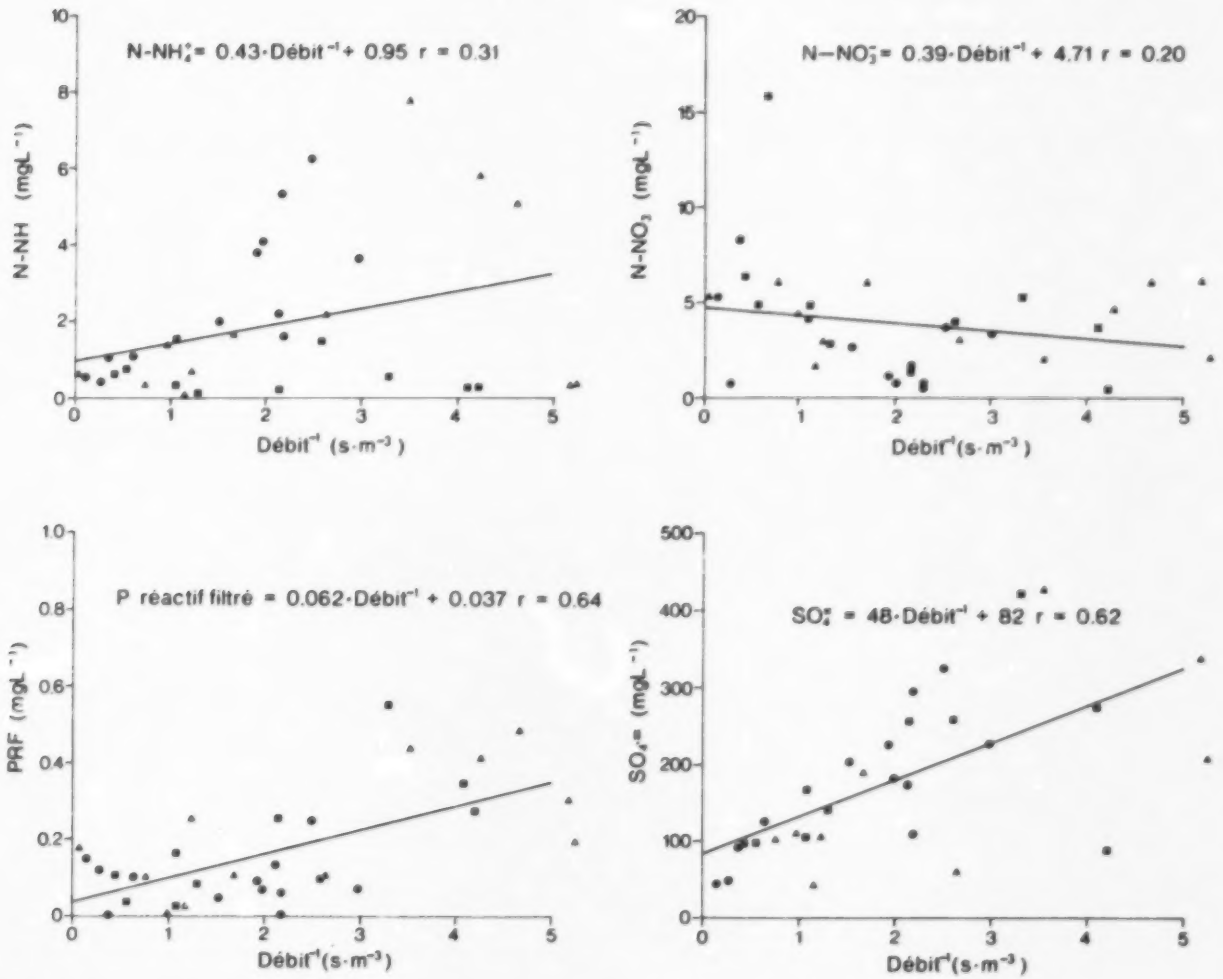


Figure 6. Concentrations d'ammonium, de nitrate, de phosphore réactif filtré et de sulfate en fonction du débit réciproque du ruisseau Canagagigue pour (▲) 1977, (■) 1978 et (●) 1979 (MOE, 1977-1979; Environnement Canada, 1977-1979). Les données anormales sur la qualité de l'eau obtenues le 14 mars 1978 n'ont pas été incluses.

de chaque site ont été échantillonnés de cette façon. Les matériaux prélevés étaient placés dans des contenants de plastique NALGENE de un gallon et préservés à l'aide d'une solution de formaldéhyde à 10 %. Les échantillons ont ensuite été séparés en deux parties et les macro-invertébrés ont été isolés des débris et placés dans de l'alcool isopropylique à 90 %. On a procédé à l'identification et à la numération des taxa pour chacun des 24 échantillons et une liste de taxa complète a été faite.

Les indices de diversité spécifique annuels des communautés benthiques ont été calculés pour chacun des six sites de l'étude à l'aide de la formule de Shannon-Wiener (Southwood, 1966) :

$$\bar{d} = - \sum \left(\frac{N_i}{N}\right) \log_2 \left(\frac{N_i}{N}\right)$$

où : N = Nombre total des organismes de toutes les espèces capturées, et

N_i = Nombre d'organismes appartenant à l'espèce i^e.

Une valeur supérieure à 3 indique des communautés diversifiées comprenant beaucoup d'espèces. Une valeur inférieure à 2 indique des communautés subissant un stress et comprenant un nombre restreint d'espèces dominantes. Une valeur supérieure à 3 indique la présence probable d'eaux propres, une valeur se situant entre 1 et 3 indique une pollution modérée et une valeur inférieure à 1 indique une pollution importante (Wilhm et Dorris, 1968).

L'indice de Shannon-Wiener reflète l'abondance des espèces les plus courantes, car cette formule met surtout l'accent sur l'apparition relative. Il y a donc tendance au masquage des taxa présents en nombre moins importants.

Le *Grand River Conservation Authority* a, de 1972 à 1976, fait effectuer des prélèvements de benthos à trois endroits du cours d'eau, dont deux correspondent aux sites CN-0 et CN-3 de la présente étude. Un résumé des résultats obtenus est présenté pour fins de comparaison.

On trouvera à la figure 7 un résumé d'informations, de sources diverses, relatives à la diversité de la communauté benthique. Le présent relevé (données de 1980) indique une diminution générale de la diversité aux sites CN-2 et CN-3. On note des indices évidents de rétablissement au site CN-4 ainsi qu'une amélioration importante au site CN-5. Comme on peut le voir à la liste des taxa (tableau 5), tous les organismes n'ont pas été identifiés jusqu'au niveau de l'espèce. On note, de façon significative, que les chironomidés et les simuliidés n'ont été identifiés qu'au niveau de la famille et que les oligochètes n'ont été identifiés qu'au niveau de l'ordre. Les valeurs réelles de $\bar{d}$ ont peut-être été sous-estimées. Ceci ne devrait cependant pas avoir d'effets sur les tendances générales. De fait, les données obtenues à la suite de deux études comparables effectuées en janvier 1980 et en septembre 1981 (Sprague, données inédites) donnent la même idée générale de la structure de la communauté de ce ruisseau.

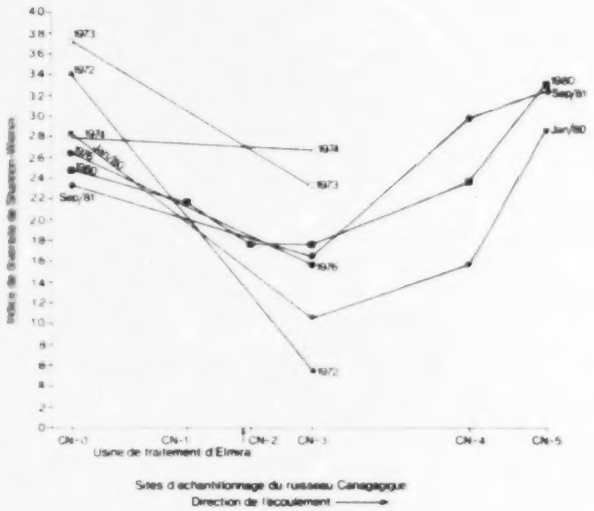


Figure 7. Diversité de la communauté benthique.

Les indices de diversité portant sur une période étendue sont basés, comme le présent relevé, sur quatre prélèvements saisonniers effectués annuellement. Chaque année, on note une diminution marquée de la diversité depuis le site CN-0 jusqu'au site CN-3. Les données de 1975 (non présentées) indiquaient une tendance inverse, les valeurs de $\bar{d}$ étant, respectivement, de 1.76 et 2.84 aux sites CN-0 et CN-3. Cette anomalie peut avoir eu pour cause de fortes inondations survenant au printemps de cette année-là.

On présente au tableau 6 les nombres totaux d'individus et de taxa ainsi que les valeurs de $\bar{d}$ pour chacun des sites de l'étude de 1980. Le réservoir Woolwich a un effet très important sur la communauté benthique du site CN-0. Les organismes de cet endroit doivent pouvoir tolérer des débits variables, des températures de l'eau peu élevées ainsi que des périodes d'anoxie dues à l'écoulement hypolimnétique. Il arrive que les charges de sédiments soient élevées, ce qui se traduit par une turbidité élevée et la destruction d'habitats favorables à la colonisation par certains organismes.

Tableau 5. Liste des taxa d'invertébrés benthiques comprenant le nombre d'espèces, le nombre d'individus et l'indice de diversité de Shannon-Wiener pour chaque échantillon, selon la date et le site d'échantillonnage (site CN)

Taxa : espèces	Mai 1980						Juillet 1980						Novembre 1980						Janvier 1981					
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
Tricladidé																								
Planariidae								1								1		2		10				
Oligochète																								
Non identifié	197	42	1032	432	395	297	310	41	422	143	76	79	127	40	498	377	282	58	16	6	303	180	258	34
Hirudinés																								
Glossiphonia complanata																								
Placobdella sp.					1	1								1		4								
Helobdella stagnalis			1	1	1	2	2		2	3	1	2		7	3	37	3					2	2	
Erpobdella punctata	9		1	1			2		2	3			5		18	15	22	1			6	6	3	11
Crustacés																								
Hyalella azteca					9	6					9	8	17	3	3	6	189	2				2	148	4
Orconectes propinquus						1	4				1	4	1	3				1						1
Mollusques																								
Physa sp.	2					6				1	75	236	14	3			73	27			1	1	118	23
Armiger sp.					2																			
Gyraulus sp.	15												21	1	1		31							5
Promenetus sp.																6								
Goniobasis sp.				2		3								1				1						
Ferrissia sp.	26				1		4	6			2	6	77	115	1		3	18	23	11			12	43
Anodontoides sp.		1																						
Sphaeriidae				2	7	39					8	34				4	46	52				3	54	245
Sphaerium sp.	10	2			1	31	3		4			16	32	13	1		3		3	29	4	1	5	5
Pisidium sp.	6	1					1						17	2					1	4	3			
Ephéméroptères																								
Ephemera sp.						1																		
Caenis sp.			5		3	20	1		1		2	1	7	4	3	5	165	20			2	1	177	4
Tricorythodes sp.												179					4							
Ephemerellidae																								
Ephemerella sp.		1																					1	
E. needhami																								
Paraleptophlebia sp.									1									3						28
P. mollis						1																		

Tableau 5 (suite)

Taxa : espèces	Mai 1980						Juillet 1980						Novembre 1980						Janvier 1981					
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
Baetidae								7																
***Baetis* sp. A**		2	1			51	6	14	1		2	19		2		1		2						11
***Baetis* sp. B**							2																	
***Pseudocloeon* sp.**							2					6												
***Isonychia* sp.**																								1
***Stenonema* sp.**		2												4	1					2				
S. canadense													2	27				19						7
S. frontale														6										
***Stenacron* sp.**							1																	
Odonates																								
***Aeshna* sp.**																								
***Agrion* sp.**																	2						1	
Plécoptères																								
Taeniopteryx parvula														1				1		1				1
Acroneuria ruralis																								2
Hemiptère																								
Corixidae											1													
Trichoptères																								
***Psychomyia* sp.**	206					4	4	42				9	5	67	1			33		29			1	3
***Polycentropus* sp.**						1		1			1	4						7						
Hydropsychidae								4																
***Hydropsyche* sp.**	6					2	9	3																
H. simulans	7												13											
H. betteni	81	12	3				1						10	2			22	2	18	34			41	346
H. recurvata	3																							
H. unidi				4								9		7			34	8					2	2
H. leonardi																								3
***Symphitopsyche* sp.**		3																		1			1	
S. sparna													1						6	5			6	85
S. bifida	107	6	1			1	20	44				51	17	26		4	174	143	3	80			153	675
S. vioti	5	6	1			1	1						4	3				4						
S. slossonae	12	1					2							1				2	1	3				11
S. recurvata							1					3					1							5
S. bronta																		1						

Tableau 5 (suite)

Taxa : espèces	Mai 1980						Juillet 1980						Novembre 1980						Janvier 1981					
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
S. merosa												3	1											77
Cheumatopsyche sp.	38	15	1	1	7	24	21	32	3		1	8	82	35	2	6	153	30	63	67	1	32	250	504
Agraylea sp.	10				1	5		1			17	25			1	1						2		
Hydroptila sp.							4	8			11	46					1							
Ochrotrichia sp.													1	1		1	2	5			2		1	
Micrasema rusticum														1				6						3
Pycnopsyche sp.						1						1		2										
Limnephilus sp.		1																						
L. submonilifera						1																		
Helicopsyche sp.												3	1					23	1	2				8
Leptoceridae												1												
Ceraclea sp.										1	3							1						
Leptocerus americanis										1														
Oecetis sp.														1		7	1	6			1	21	11	
Nectopsyche Wiggins					2																			2
Chimarra																								4
Mégaloptères																								
Sialis sp.			1						1			11					2					1	3	
Chauliodes sp.																		1						
Lépidoptère																								
Cataclysta sp.																		3						8
Coléoptères																								
Haliplus sp.			1										1			4					1		3	
Peltodytes sp.										1					1	5	63				1	2	23	2
Dytiscidae																		2						
Bidessus sp.			1																					
Laccophilus sp.												1											2	1
Psephenus																		2						1
Ectopria sp.					1	1					5	2					12	11			2	4	17	2
Dubiraphia sp.		1			9	6	1				2	10	1	5			47	9		2	2	4	53	6
Stenelmis sp.	6	18	2		7	106	11	8			21	62	8	8	7	2	23	38		51	6	1	22	211
Optioservus sp.																	5		1	12	1		18	363

Tableau 5 (suite)

Taxa : espèces	Mai 1980						Juillet 1980						Novembre 1980						Janvier 1981					
	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5	0	1	2	3	4	5
Diptères																								
Antocha sp.	10	14					5						2	28	3		23	81		20			2	23
Tipula sp.																								5
Psychoda sp.																							1	
Culicidae				2																				
Chaoborinae														1										
Simuliidae	78	8	303	763	1 406	387	355	18	1318	358	382	211	23	15	349	1516	123	13	17	84	282	676	408	213
Chironomidae	809	475	3421	1531	4 231	2461	1413	885	1584	409	699	1016	273	440	470	373	101	151	636	1044	1105	1834	2466	664
Stratiomyidae	1					3																		
Tabanus sp.						1							2			1							1	
Atherix sp.	9		9	1				18				9												
Ephydridae							1																	
Ephydra sp.					1																			
Anthomyiidae					2																			
Limnophora sp.	7	5	3	1								1												
Hemerodromia sp.					1	1	1		1		1		53	7	426	28	23		5	12	268	78	63	2
H. Rogatoris			4																					
Non identifié																		1						
Nematode																								
Non identifié	9		38	29	15	7	1								2	1	1					4		
Acari																								
Non identifié	1	1	2					1	1					3	1									
Nombre d'espèces	26	22	19	14	22	31	29	18	13	9	21	33	30	37	21	24	31	38	14	22	18	20	35	43
Nombre d'individus	3336	1234	9660	5542	12 210	6944	4378	2268	6682	1840	2640	4150	1638	1774	3592	4844	3272	1580	1588	3018	3980	5710	8658	7308
Shannon-Wiener Diversity Index	2.68	1.56	1.21	1.53	1.21	1.64	1.65	1.50	1.47	1.56	1.96	2.77	3.35	2.92	2.17	1.74	3.86	3.95	1.26	1.98	1.82	1.54	2.52	3.52

Tableau 6. Nombres totaux d'individus et de taxa et indices de diversité, relevé benthique de 1980

Sites d'échantillonnage	Nombre d'individus	Nombre de taxa	$\bar{d}$
CN-0	10 940	48	2.48
CN-1	8 294	53	2.17
CN-2	23 914	38	1.77
CN-3	17 936	37	1.77
CN-4	26 780	53	2.38
CN-5	19 982	72	3.32

Un nombre plus important de taxa a été noté au site CN-1, comparativement au site CN-0, mais la valeur de $\bar{d}$ était plus faible. L'apparition peu fréquente des nouveaux taxa a, semble-t-il, été masquée par l'indice de Shannon-Wiener. Mais l'apparition d'un organisme «sensible», le plécoptère *Taeniopteryx parvula*, et la présence d'organismes de quatre autres familles de trichoptères portent à croire que l'habitat disponible au site CN-1 est plus important et adapté à une plus grande variété d'organismes.

La valeur de $\bar{d}$ de 1.77 au site CN-2 laisse entendre qu'il s'exercerait à cet endroit un stress ambiant important. On y a capturé un nombre important d'organismes, mais seulement 38 taxa y étaient représentés. Le pourcentage élevé (49 % de la collection) d'espèces de diptères et d'oligochètes aquatiques indique une dégradation de l'environnement. Les effluents de l'usine de traitement, qui sont rejetés dans le ruisseau à cet endroit, représentent une excellente source de nourriture pour ces organismes récolteurs. Le site CN-2 est une zone de dégradation et sa communauté benthique en témoigne.

La zone de décomposition active, telle que définie par Hynes (1960) s'étend en aval jusqu'au site CN-3. La valeur de $\bar{d}$ de 1.77, y est la même qu'au site CN-2 et indique un stress semblable. Les communautés sont pratiquement identiques aux deux endroits si l'on fait exception du fait qu'au site CN-3, un grand pourcentage de larves de diptères sont de la famille des simuliidés. Les larves de mouches noires étant des organismes filtreurs, il y a probablement plus de zones de ressaut à écoulement plus rapide au site CN-3. Il n'en demeure pas moins que l'absence de diversité et la dominance d'un nombre limité de taxa caractérisent la communauté benthique à cet endroit.

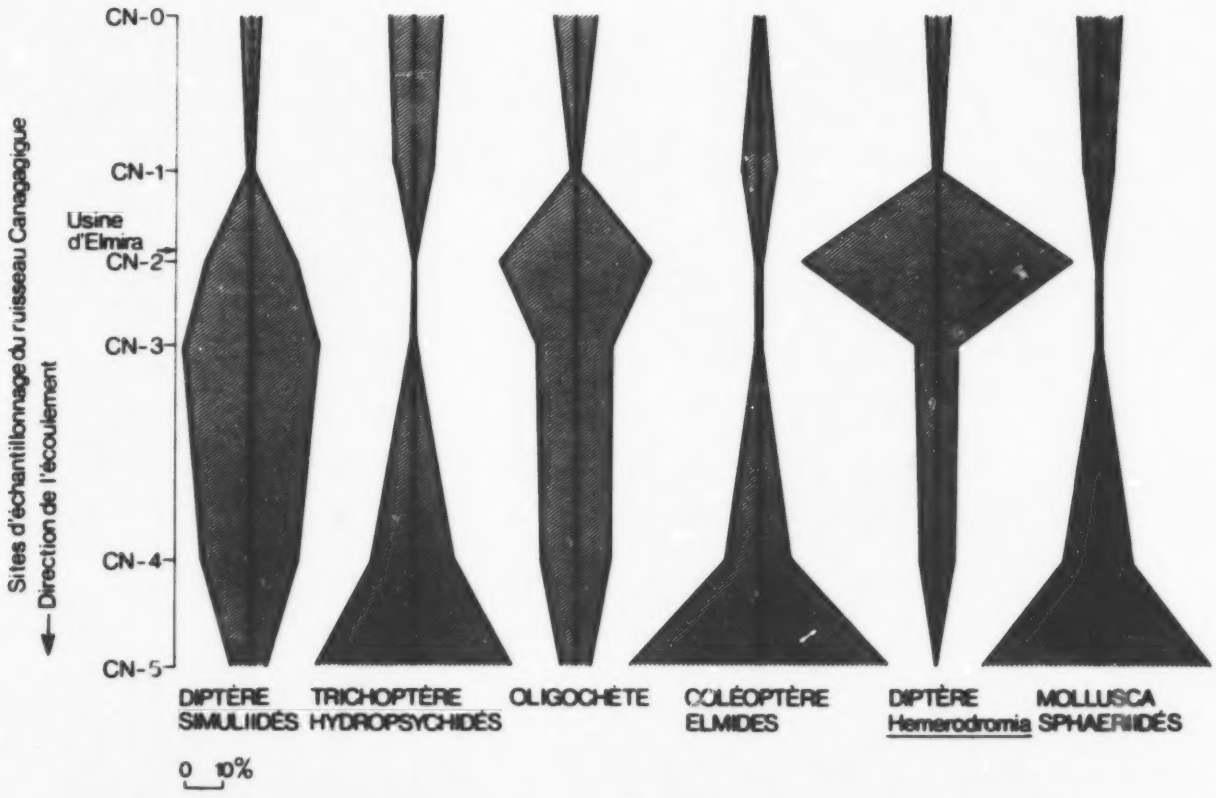


Figure 8. Distributions des populations de certains organismes benthiques dominants du ruisseau Canagagigue, 1980.

On illustre à la figure 8 les distributions de populations, en pourcentage, de certains des organismes benthiques dominants du ruisseau Canagagigue. La disparition de la plupart des coléoptères elmidés, des larves de trichoptères hydropsychidés et des moules sphaeroïdés des sites CN-2 et CN-3 apparaît de façon évidente. Les organismes de ces taxa ne peuvent tolérer les conditions qui règnent dans cette partie du ruisseau.

La population d'oligochètes a, par ailleurs, réagi de façon favorable à l'enrichissement organique causé par le rejet des effluents de l'usine de traitement d'Elmira. Cette situation était à prévoir, la plupart des oligochètes ingérant les sédiments et se nourrissant de bactéries (Brinkhurst et Cook, 1974). La distribution de l'empidité *Hemerodromia* présente une allure semblable, ce qui porte à croire qu'il est relativement résistant à la pollution organique. Nous avons déjà parlé de la population de mouches noires et nous n'avons pas tenté d'interpréter l'allure de la distribution des chironomidés (non illustrée), car cette population est certainement formée d'un bon nombre d'espèces présentant des tolérances différentes à la pollution.

On note un début de rétablissement du ruisseau au site CN-4 où la valeur de $\bar{d}$ est de 2.38 et le nombre de taxa benthiques augmente de façon spectaculaire passant de 37 (CN-3) à 53. Cette augmentation de l'indice de diversité s'explique en grande partie par des nombres importants de crustacés, d'escargots, de moules sphaeroïdés, de *Caenis* (éphémères), de plusieurs espèces d'hydropsychidés et de coléoptères elmidés.

On trouve à la station CN-5 une communauté très diversifiée comprenant 72 taxa. La valeur de $\bar{d}$ de 3.32 indique une amélioration substantielle de la qualité de l'eau et un rétablissement pratiquement total du stress ambiant. Les nombres relativement faibles d'organismes indiquent une augmentation de la compétition pour la nourriture et l'habitat. Les trichoptères sont représentés, à cet endroit, par 25 taxa de neuf familles, comparativement à 14 taxa en CN-4 et à seulement huit en CN-2 et CN-3. On note aussi la présence d'une population d'éphémères assez importante comprenant huit taxa. Les oligochètes et les diptères ne représentent plus que 29 % du nombre total d'individus, comparativement à 49 % aux sites CN-2 et CN-3. L'apparition de deux espèces de plécoptères montre bien l'amélioration très importante de la qualité de l'eau du ruisseau à cet endroit.

INVENTAIRE ICHTYOLOGIQUE

L'inventaire a été effectué en mai, juillet, septembre et novembre 1980. Celui-ci avait trois objectifs : connaître les espèces présentes et obtenir certaines informations sur les variations méristiques, comparer les espèces et le nombre d'individus entre les sites et prélever des échantillons de poissons devant servir à la mesure de l'assimilation de contaminants organiques.

Des pêches d'une durée de 30 minutes ont été effectuées à chaque site lors de chacune des quatre périodes d'échantillonnage. Des sections du ruisseau d'environ 100 mètres de longueur ont été isolées à l'aide de sennes placées à chaque extrémité. Un appareil portable de pêche électrique était ensuite utilisé pour produire des chocs intensifs dans cette zone. Les poissons étaient ensuite identifiés, pesés, mesurés et congelés dans un papier métallique en vue de l'analyse des contaminants.

Les données de l'inventaire ichtyologique sont présentées au tableau 7. Les effets de la source de contamination située tout juste au-dessus du site CN-2 sont très nets. Les sites d'amont, CN-0 et CN-1, présentent pratiquement les mêmes populations de poisson comprenant, respectivement, 16 espèces et 1120 individus et 17 espèces et 1438 individus. On note une diminution très importante au site CN-2 : 11 espèces et 67 individus. De fait, pendant la période d'échantillonnage de juillet on n'a capturé que deux poissons de même espèce. Le rétablissement débute au site CN-3 (14 espèces et 344 individus) et se poursuit vers l'aval où l'on note 16 espèces et 252 individus au site CN-4 et 18 espèces et 942 individus au site CN-5.

Les nombres moins importants d'individus aux sites CN-4 et CN-5, comparativement aux sites CN-0 et CN-1, s'expliquent par un nombre plus faible de poissons tels les dards, ménés et naseux de rapides aux sites d'aval. Ce phénomène s'explique probablement par la présence de quatre espèces sportives (crapet de roche, achigan à petite bouche, grand brochet et perchaude) aux sites d'aval qui sont tous prédateurs de petits poissons. De ces espèces, seul le crapet de roche est présent aux sites CN-0 et CN-1. Les crapets de roche demeurent probablement dans le ruisseau pendant toute l'année et il est très probable que les autres espèces de poissons sportifs proviennent de la rivière Grand. Un petit barrage sur le ruisseau Canagagigue, vis-à-vis l'usine Uniroyal tout juste en amont du site CN-2, interdit la migration d'amont de ces poissons. L'existence de facteurs sources d'erreurs, comme des barrières physiques et une migration à partir de la rivière Grand, exige que nos conclusions relatives à la zone de rétablissement soient interprétées avec prudence. La structure de la communauté benthique, telle que présentée à la section précédente, est sans doute un meilleur indicateur de la qualité de l'eau, les organismes qui la composent étant beaucoup moins mobiles que les poissons.

Tableau 7. Inventaire ichtyologique du ruisseau Canagagigue, 1980

Nom vernaculaire	Nom scientifique	CN-0				CN-1				CN-2				CN-3				CN-4				CN-5			
		Mai	Juil.	Sept.	Nov.	Mai	Juil.	Sept.	Nov.	Mai	Juil.	Sept.	Nov.	Mai	Juil.	Sept.	Nov.	Mai	Juil.	Sept.	Nov.	Mai	Juil.	Sept.	Nov.
Famille des brochets	**Esocidés**																								
grand brochet	*Esox lucius*												2	2		1	6			2	2	1			
Famille des ménés ou carpes	**Cyprinidés**																								
carpe	*Cyprinus carpio*	2	2	8		4	4	3				3		9	1	3	8	13	3	5		1	1	2	1
naseux de rapides	*Rhinichthys cataractae*	13	24	15	16	16	22	18	11				1		9			4	4		1	7	6	19	2
tête à taches rouges	*Nocomis biguttatus*	25	11	24	9	27	11	10	15											3		5	3	7	12
méné bâton	*N. micropogon*	7	11	3		10	19	10															3		6
mulet à cornes	*Semotilus atromaculatus*	5	3	7	2	3	2			3		4	1	5		29	20		1	2	2		1	11	3
chatte de l'est	*Notemigonus crysoleucas*					1								2											
ventre-pourri	*Pimephales notatus*	7	2	3	3	21	4	2	3	1								1		6		3	1		3
méné à nageoires rouges	*Notropis cornutus*	148	124	90	50	+442	174	160		1				19		10	8	26	1	43	6	235	170	14	150
méné émeraude	*N. atherinoides*																3				3				86
tête rose	*N. rubellus*															1									
tête-de-boule	*Pimephales promelas*				1																				
Famille des meuniers et suceurs	**Catostomidés**																			3	8	1	3	5	7
meunier à tête carrée	*Hypentelium nigricans*	9	5	7	4	13	10	12	20																
meunier noir	*Catostomus commersoni*	24	42	99	99	27	49	20	15	10	2	9	4	58	22	59	16	22	22	14	19	50	8	22	20
suceurs	*Moxostoma* sp.	4	6	20	5	1	2	5	1					6		1	7	1		1	10	1			4
Famille des barbottes et barbues	**Ictaluridés**																	3	3			1			
barbotte brune	*Ictalurus nebulosus*	1																				2		4	
barbotte des rapides	*Noturus flavus*	1	1			3	2	3	1						1										
Famille des épinoches	**Gastérostéidés**																	1							
épinoches à cinq épines	*Culaea inconstans*																								
Famille des crapets	**Centrarchidés**																								
crapet de roche	*Ambloplites rupestris*	30	23	13	2	37	37	30	3	17			3	9	2	7	9	4	5	3	1	6	2	15	3
archigan à petite bouche	*Micropterus dolomieui*											2	2			9	1			2				3	
Famille des perches	**Percidés**																					6			
perchaude	*Perca flavescens*																							1	
raseux-de-terre	*Etheostoma nigrum*						5	4						1											
dard à ventre jaune	*E. exile*								1																
dard arc-en-ciel	*E. caeruleum*	43	38	14	4	2	19	14		1								2				9		14	2
dard barré	*E. flabellare*	4	5	2		43	28	34	8				1												
Nombre d'espèces		15	14	13	11	15	15	14	10	6	1	4	7	9	5	9	9	10	7	11	9	14	10	12	13
Nombre d'individus		323	297	305	195	+650	388	325	78	33	2	18	14	111	35	120	78	77	39	84	52	328	198	117	299
Nombre total d'espèces				16				17				11				14				16				19	

VARIATIONS MÉRISTIQUES DES POISSONS

L'inventaire ichtyologique a été conçu surtout dans le but de déterminer les variations de l'abondance et de la diversité des espèces de poissons selon les sites. On a donc pris soin de s'assurer d'un effort de pêche constant à chaque endroit. Malheureusement, cette méthode d'échantillonnage ne permet pas d'obtenir les données les plus appropriées à la comparaison de paramètres comme les taux de croissance et les facteurs de condition. Les échantillons différaient quant à la taille, étaient souvent insuffisants et l'on n'a pas déterminé l'âge ni le sexe des poissons. Les longueurs et poids ont cependant été déterminés chez un nombre important d'individus et l'on a tenté d'effectuer des comparaisons entre sites portant sur l'état général de santé des poissons de trois espèces dominantes.

On a choisi pour l'étude le méné à nageoires rouges, le meunier noir et le crapet de roche, car on disposait d'échantillons de taille suffisante pour chacun des sites. Ces espèces faisaient aussi partie de celles choisies pour l'analyse des contaminants. Le facteur de condition (K), qui indique la rondeur ou le degré d'alimentation des poissons, a été calculé pour chaque individu à l'aide de la formule de Carlander (1969) :

$$K = \frac{M\ (10^5)}{LT^3}$$

où M = masse
LT = longueur totale (mm), et
10^5 = facteur permettant de donner une valeur unitaire à K.

Pour chaque espèce, on a comparé les valeurs moyennes de K à chaque site à l'aide du test des intervalles de variation de Duncan modifié par Kramer (1956). Cette modification permet d'effectuer une comparaison statistique de moyennes de groupes obtenues à partir d'échantillons de tailles inégales. Les résultats sont présentés au tableau 8 et à la figure 9. De plus, on trouvera au tableau 9 un résumé de toutes les données de variation méristique pertinentes.

Tableau 8. Comparaison des facteurs de condition (K) de trois espèces de poissons

Espèces	Facteurs de condition ordonnés					
Crapet de roche						
Site	CN-2	CN-1	CN-0	CN-5	CN-4	CN-3
K moyen	1.44	1.73	1.78	1.90	1.98	2.00
Meunier noir						
Site	CN-1	CN-5	CN-2	CN-0	CN-4	CN-3
K moyen	0.92	0.96	0.97	0.98	1.02	1.06
Méné à nageoires rouges						
Site	CN-1	CN-5	CN-0	CN-3	CN-4	
K moyen	0.98	1.05	1.07	1.09	1.09	

Note : Les lignes relient les moyennes qui ne diffèrent pas entre elles de façon significative ($p > 0.05$).

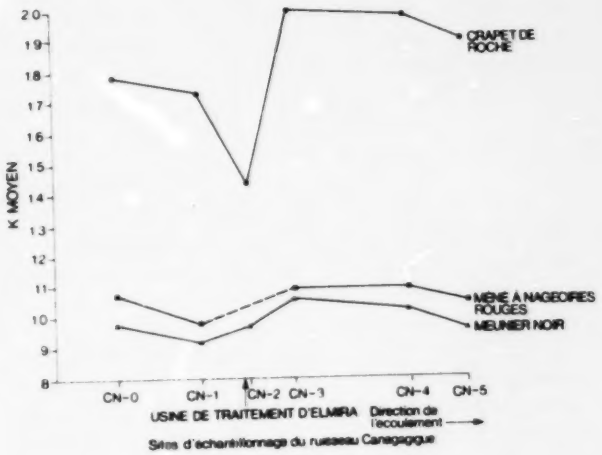


Figure 9. Tendance de l'état général de santé des poissons de trois espèces dominantes.

Ménés à nageoires rouges

La valeur moyenne de K pour les ménés à nageoires rouges du site CN-1 était significativement plus faible que celles obtenues pour les autres sites. La cause de cette différence n'apparaît pas clairement, car plus de 600 ménés à nageoires rouges ont été capturés à cet emplacement pendant le relevé; il pourrait s'agir d'un surpeuplement ou d'une forte compétition pour la nourriture. Les valeurs de K pour les quatre autres emplacements ne diffèrent pas entre elles. Dans la figure 9, il n'y a pas de point pour le site CN-2, car un seul poisson y a été capturé. Il est cependant intéressant de noter que la valeur K de ce poisson était la deuxième plus faible (0.42) de l'ensemble des 371 ménés mesurés. D'une façon générale, les ménés à nageoires rouges avaient tendance à éviter les sites CN-2 et CN-3 pollués, mais le poisson capturé en CN-3 n'était pas en mauvaise condition comparativement à ceux capturés aux autres emplacements.

Les facteurs de condition ayant tendance à s'accroître en fonction de la longueur (voir les valeurs de r au tableau 9) et les longueurs moyennes variant de 107.4 mm en CN-5 à 122.1 mm en CN-0 et CN-4, les poissons ont été divisés en

Tableau 9. Résumé des données méristiques sur les poissons

Paramètre	Crapet de roche						Méné à nageoires rouges					Meunier noir					
	0	1	2	3	4	5	0	1	3	4	5	0	1	2	3	4	5
Nombre de poissons capturés	68	107	20	27	13	26	412	632	37	76	569	264	111	25	155	77	100
Nombre de poissons étudiés	60	67	20	26	13	26	93	71	37	76	93	263	91	24	144	77	82
Longueur moyenne en mm	97.0	113.5	103.7	133.7	126.2	139.8	122.1	117.2	116.1	122.1	107.4	212.7	186.2	196.0	209.2	204.4	157.2
	(29.9)*	(36.3)	(9.9)	(23.8)	(18.3)	(34.2)	(22.6)	(32.5)	(29.8)	(22.3)	(25.2)	(43.4)	(37.4)	(71.9)	(54.9)	(67.0)	(63.8)
K moyen	1.78	1.73	1.44	2.00	1.98	1.90	1.07	0.98	1.09	1.09	1.05	0.98	0.92	0.97	1.06	1.02	0.96
	(0.26)*	(0.34)	(0.28)	(0.34)	(0.18)	(0.19)	(0.15)	(0.17)	(0.15)	(0.13)	(0.16)	(0.27)	(0.15)	(0.09)	(0.11)	(0.19)	(0.13)
Coeff. de corrélation (r) pour K et la longueur	+0.20	+0.17	+0.64	+0.14	+0.17	+0.03	+0.31	+0.44	+0.63	+0.06	+0.38	−0.22	−0.23	+0.01	−0.05	+0.17	−0.12
Paramètres de l'état de santé†																	
Mauvais			K = 1.80											K = 1.02			
Moyen			K = 2.02–2.38											–			
Excellent			K = 2.49											K = 1.27			

* Déviation standard entre parenthèses.

† Tiré d'une étude effectuée au Minnesota et signalée dans Carlander (1969) et Carlander (1977).

classes de longueur de 20 mm de façon à pouvoir comparer les ménés à nageoires rouges de même taille à chacun des sites. Les données sont présentées au tableau 10. Toutes les classes de longueur suivent la tendance générale d'une diminution de la valeur K de CN-0 à CN-1 et d'une augmentation de cette valeur de CN-1 à CN-3. Les valeurs sont variables en CN-4 et CN-5.

Meuniers noirs

Les tendances des facteurs de condition des meuniers noirs présentaient une similitude remarquable avec celles des ménés à nageoires rouges. Si l'on se base sur les paramètres de l'état de santé donnés dans la documentation (tableau 9), les meuniers des sites CN-0, CN-1, CN-2 et CN-5 étaient en mauvaise condition, tandis que ceux des emplacements CN-3 et CN-4 présentaient une condition variant de mauvaise à moyenne. Au contraire de la plupart des autres espèces de poissons, les meuniers n'évitaient pas le site CN-3. De fait, les spécimens capturés à cet emplacement présentaient la meilleure condition. Ceci peut s'expliquer par l'abondance d'oligochètes et de larves diptères qui sont les aliments préférés de ces poissons. Les facteurs de condition ne semblent pas présenter de relation avec la longueur.

Tableau 10. Valeurs moyennes de K pour diverses classes de longueur de ménés à nageoires rouges

Classe de longueur (mm)	Points d'échantillonnage					
	CN-0	CN-1	CN-2	CN-3	CN-4	CN-5
41 à 60 K		0.94		0.78		0.99
n	0	1	0	1	0	3
61 à 80 K	0.85	0.87		0.90	0.96	0.88
n	3	11	0	4	2	12
81 à 100 K	1.05	0.88	0.42	1.01	1.10	1.01
n	15	13	1	7	13	17
101 à 120 K	1.04	1.01		1.13	1.09	1.09
n	27	8	0	7	18	33
121 à 140 K	1.08	0.98		1.21	1.11	1.13
n	27	20	0	7	26	21
141 à 160 K	1.12	1.11		1.13	1.08	1.05
n	18	12	0	9	16	6
161 à 180 K	1.22	1.12		1.19	1.06	0.89
n	3	5	0	2	1	1
181 à 200 K		1.04				
n	0	1	0	0	0	0

Crapets de roche

La situation du crapet de roche contraste de façon frappante avec celle des deux autres espèces. La condition des poissons capturés en CN-2 était nettement inférieure à celle des poissons de tous les autres sites. On note, en utilisant les paramètres de l'état de santé mentionnés dans la documentation (tableau 9), que la condition des crapets des sites CN-3, CN-4 et CN-5 variait de mauvaise à moyenne, que celle des crapets des sites CN-0 et CN-1 était mauvaise et que celle des crapets du site CN-2 était très mauvaise. La plus grande partie des crapets de roche était soit de la gamme de taille (76 mm) se nourrissant surtout d'odonates, d'éphéméroptères, de trichoptères, d'alevins et d'écrevisses soit de la gamme (120 à 200 mm) dont les individus se nourrissant presque exclusivement d'écrevisses et de larves de demoiselles (Scott et Crossman, 1973). La plupart de ces proies étaient rares ou absentes au site CN-2. La très mauvaise condition des poissons à cet endroit peut aussi s'expliquer par le fait que les crapets de roche étaient, de toutes les espèces de poissons étudiées, celles dont les teneurs tissulaires en contaminants organiques étaient les plus élevées.

Produits chimiques synthétiques dans le ruisseau Canagagigue

INTRODUCTION

Nous avions prévu, pour cette première année de l'étude, effectuer une analyse chimique générale des eaux du ruisseau et identifier les produits chimiques organiques synthétiques présents. Des études antérieures faites par l'INRE avaient montré la présence de teneurs appréciables de pentachlorophénol et d'autres composés organochlorés dans la plupart des cours d'eau du sud de l'Ontario et l'on disposait de méthodes permettant d'extraire et de doser ces composés dans diverses matrices. Le relevé préliminaire a montré l'existence d'une gamme très étendue de chlorophénols dans le ruisseau. On a donc décidé de mettre l'accent sur l'analyse des chlorophénols et d'autres contaminants organochlorés dans divers compartiments du ruisseau, ceci en plus des travaux généraux d'échantillonnage et d'analyse.

L'analyse des produits organiques synthétiques effectuée en 1980 a, pour des fins pratiques, été divisée en quatre volets : (1) chlorophénols, (2) contaminants organochlorés neutres, (3) composés neutres (non chlorés), et (4) composés acides (non chlorés).

CHLOROPHÉNOLS

Les échantillons d'eau devant servir à l'analyse des chlorophénols ont été prélevés dans des bouteilles de verre ambré d'un litre à bouchons vissés garnis de téflon. Cinq pastilles d'hydroxyde de potassium étaient placées dans chaque bouteille avant le prélèvement. À leur arrivée au laboratoire, les échantillons étaient acidifiés à un pH de 1 à 2 avec du HCl concentré avant de subir une extraction au toluène et une analyse des chlorophénols par la méthode de Chau et Coburn (1974). Les échantillons de poissons et de faune benthique étaient dissous dans le HCl (1 g par 7 mL), extraits au toluène et analysés pour la présence de chlorophénols par la méthode de Chau et Coburn.

Les concentrations de chlorophénols dans les échantillons d'eau non filtrée sont présentées au tableau 11. Seul le pentachlorophénol (PCP) et le 2,3,4,6-tétrachlorophénol (2,3,4,6-TTCP) ont été décelés, en faibles concentrations (<20 ng/L), aux deux sites témoins situés en amont d'Elmira. Ces concentrations sont typiques des cours d'eau du sud-ouest de l'Ontario et s'expliquent généralement par le lessivage de bois d'œuvre traité au PCP pour utilisation à l'extérieur. On note une augmentation significative de la teneur de 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) et de 2,4,5-trichlorophénol (2,4,5-TCP) et d'autres chlorophénols au site CN-2. Les autres chlorophénols étaient surtout représentés par le 2-6-dichlorophénol (2,6-DCP), le 3,4-dichlorophénol (3,4-DCP) et le 2,4,6-trichlorophénol (2,4,6-TCP); la concentration des autres chlorophénols était trop faible pour être déterminée. La comparaison des résultats d'analyses des effluents de l'usine de traitement avec ceux des eaux du cours d'eau a montré qu'une grande partie du 2,3,4,6-TTCP et du PCP et qu'une certaine quantité du 2,4,6-TCP au site CN-3 avait pour origine l'usine de traitement. Les résultats, résumés au tableau 12, montrent que la principale source de 2,4-DCP, de 3,4-DCP et de 2,4,5-TCP n'était pas l'usine de traitement. La variation saisonnière des concentrations de ces composés dans les eaux du cours d'eau apparaît de façon assez évidente dans les données; leur teneur est maximale au printemps (en mai), peu élevée durant l'été et au début de l'automne, puis augmente au début de l'hiver, tout en restant cependant beaucoup plus faible qu'au printemps. Nous en déduisons que la plus grande partie des di- et trichlorophénols est entraînée dans le ruisseau par de l'eau souterraine provenant d'une aire désaffectée d'élimination de déchets chimiques située sur la rive est du ruisseau, au niveau du site CN-2. Une partie de ces déchets enfouis provient de la fabrication des herbicides 2,4-D et 2,4,5-T qui ont été produits à Elmira jusqu'en 1969. Ces fluctuations saisonnières peuvent s'expliquer par une dépendance saisonnière de l'écoulement des eaux souterraines peu profondes dans le ruisseau. Cet apport est le plus important au printemps, quand la surface du sol est saturée d'eau; il est relativement faible en été, quand le sol est plus sec.

La concentration dans l'eau de tous les chlorophénols analysés diminuait en fonction de la distance par rapport à la source de contamination; la concentration au site CN-5 variait approximativement entre 0.1 et 0.4 de celle notée en CN-2. Des mesures du ruisseau à la jauge et des observations antérieures (fig. 5) indiquant que la teneur en ions $SO_4^=$

Tableau 11. Concentrations de chlorophénols dans les eaux non filtrées du ruisseau Canagagigue, 1980

Date	Site	Concentrations de chlorophénols (ng/L)						
		2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
23 mai	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	15
	CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	32
	CN-2	284	1420	422	668	457	66	122
	CN-3	253	1046	447	505	277	49	78
	CN-4	160	478	309	182	213	41	75
	CN-5	128	145	109	145	75	22	54
	GR-12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10	36	68
8 juillet	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2
	CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2
	CN-2	94	192	102	311	32	17	14
	CN-3	31	17	26	78	17	3	3
	CN-4	27	9	17	51	5	3	5
	CN-5	20	5	—	41	3	2	2
10 septembre	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	15
	CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	17
	CN-2	60	155	124	199	51	39	63
	CN-3	41	70	54	124	26	27	32
	CN-4	27	22	N.D.	70	12	10	19
	CN-5	27	22	N.D.	66	12	12	22
12 novembre	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15
	CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	17
	CN-2*	68(68)	252(252)	77(75)	238(230)	82(80)	12(12)	77(68)
	CN-3	N.D.	92	N.D.	70	26	N.D.	27
	CN-4	34	94	48	119	46	7	65
	CN-5	14	29	17†	38	14	2	27
	GR-12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	31
	GR-13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15

* Échantillons prélevés au centre et près de la rive entre parenthèses.
† Des interférences chromatographiques interdisaient de déceler des teneurs plus faibles.
N.D.—Non décelé.

Tableau 12. Apports de chlorophénols par l'usine de traitement d'Elmira au ruisseau Canagagigue, 12 décembre 1980

Site	Concentrations de chlorophénols (ng/L)						
	2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	27
Usine	119	75	N.D.	367	87	107	2028
CN-3	53	201	87	277	77	10	46

Non décelé.
Note : Rapport des débits mesurés au ruisseau Canagagigue, 1 à 40.

solubles stables, qui sont rejetés dans le ruisseau par l'usine, ne diminuait pas de façon appréciable entre les sites CN-2 et CN-5 permettent d'éliminer la dilution comme facteur principal de cette disparition des chlorophénols. On a aussi, en novembre 1980, analysé les chlorophénols à la station GR-13 de la rivière Grand en aval de son point de confluence avec le ruisseau Canagagigue. À l'exception du PCP, aucun chlorophénol n'a été décelé; cela s'explique par la dilution des faibles concentrations observées au site CN-5 par un facteur d'environ 10 à 12. Le PCP est présent dans la rivière Grand avant le point de confluence, comme en témoigne la concentration observée à la station GR-12, située en amont du point de confluence.

Vingt-cinq espèces de poissons ont été capturées lors de l'inventaire dont nous avons parlé plus haut. Cinq de ces espèces ont été choisies pour l'analyse des chlorophénols, parce qu'elles étaient suffisamment abondantes à chaque site et qu'elles représentaient divers modes d'alimentation. Elles ne sont pas migratrices, si l'on fait exception des meuniers noirs adultes qui se déplacent sur des distances importantes durant la saison du frai.

Les teneurs de chlorophénols notées chez ces poissons sont données au tableau 13. Elles présentent la même tendance saisonnière que celles des échantillons d'eau. Les poissons absorbent directement les chlorophénols à partir

Tableau 13. Concentrations de chlorophénols dans les poissons du ruisseau Canagagigue, 1980

Poisson	Date	Site	Concentrations de chlorophénols (ng/g de poids humide)						
			2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
Crapet de roche	Mai	CN-0	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
		CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	17	17
		CN-2	136	537	292	184	490	75	61
		CN-3	61	253	179	88	376	29	68
		CN-4	68	124	78	31	138	22	20
		CN-5	10	N.D.	N.D.	N.D.	31	9	9
	Juillet	CN-0	12	N.D.	104	14	14	N.D.	5
		CN-1	20	N.D.	41	N.D.	17	N.D.	3
		CN-2	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
		CN-3	N.D.	65	20	39	44	3	15
		CN-4	24	22	56	22	43	N.D.	12
		CN-5	12	N.D.	27	5	7	N.D.	2
	Septembre	CN-0	207	N.D.	N.D.	3	N.D.	3	2
		CN-1	505	3	61	56	15	12	2
		CN-2	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
		CN-3	500	N.D.	122	14	63	15	9
		CN-4	N.D.	36	N.D.	78	68	22	29
		CN-5	41	19	N.D.	2	36	N.D.	12
	Novembre	CN-0	121	N.D.	N.D.	2	2	7	20
		CN-1	53	N.D.	N.D.	N.D.	12	5	3
		CN-2	347	105	N.D.	15	71	22	78
		CN-3	258	116	N.D.	7	48	9	10
		CN-4	14	41	9	5	36	2	24
		CN-5	39	19	N.D.	2	12	3	15
Meunier noir	Mai	N.A.							
	Juillet	CN-0	136*	N.D.	N.D.	3	5	5	N.D.
		CN-1	–	N.D.	N.D.	5	7	5	2
		CN-2	326	43	27	36	41	9*	7
		CN-3	N.D.	14	19	36	26	14*	9
		CN-4	422	N.D.	12	14	192	10*	5
		CN-5	83	N.D.	N.D.	3	N.D.	2*	N.D.
	Septembre	N.A.							
	Novembre	N.A.							

* Identification incertaine (voir le texte).
† Dosage approximatif dû à des interférences chromatographiques.
‡ Dards arc-en-ciel, barrés et à ventre jaune.
N.D. – Non décelé.
P.E. – Pas d'échantillon.
N.A. – Aucun poisson analysé (voir texte).

Tableau 13 (suite)

Poisson	Date	Site	Concentrations de chlorophénols (ng/g de poids humide)						
			2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
Naseux de rapides	Mai	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	19	N.D.	N.D.	2
		CN-1	N.D.	N.D.	30	N.D.	N.D.	N.D.	2
		CN-2	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
		CN-3	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
		CN-4	N.D.	77	37	46	51	N.D.	5
		CN-5	N.D.	2	17	26	10	N.D.	3
	Juillet	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	10	N.D.	N.D.	3
		CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.	7
		CN-2	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
		CN-3	N.D.	71	N.D.	117	66	N.D.	14
		CN-4	N.D.	10	N.D.	27	15	N.D.	5
		CN-5	N.D.	N.D.	N.D.	9	3	N.D.	3
	Septembre	N.A.							
	Novembre	CN-0	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
		CN-1	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
		CN-2	1913	22	N.D.	43	168	66	78
		CN-3	N.D.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
		CN-4	935	77	N.D.	44	85	82	51†
		CN-5	119	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15	17†
Dards‡	Mai	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
		CN-1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2
		CN-2	N.D.	213	162	43	95	22	78
		CN-3	N.D.	83	27	31	15	N.D.	17
		CN-4	N.D.	104	56	17	49	N.D.	10
		CN-5	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
	Juillet	N.A.							
	Septembre	N.A.							
	Novembre	CN-0	44	N.D.	N.D.	N.D.	9	9	17†
		CN-1	134	N.D.	N.D.	5	48	10	14
		CN-2	1224	360	109	95	216	N.D.	170
		CN-3	P.E.	P.E	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
		CN-4	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
		CN-5	770	N.D.	N.D.	32	102	61	N.D.
Méné à nageoires rouges	Mai	CN-0	N.D.	N.D.	N.D.	27	N.D.	31	44
		CN-1	31	N.D.	10	10	N.D.	N.D.	3
		CN-2	428	469	466	330	241	112	150
		CN-3	68	163	112	68	71	37	24
		CN-4	77	116	61	41	54	N.D.	9
		CN-5	214	17	N.D.	31	24	20	10

de l'eau mais ils les éliminent facilement, la demi-vie d'élimination étant inférieure à 10 heures (Kobayashi et Akitake, 1975). On peut donc s'attendre que les teneurs notées reflètent les concentrations ambiantes dans l'eau au moment de la capture du poisson.

Des cinq espèces de poissons analysées, c'est le crapet de roche qui présentait les teneurs de chlorophénols les plus élevées. Ce poisson des eaux médianes se nourrit d'écrevisses, de petits poissons et d'insectes.

Le meunier noir se nourrit sur les fonds, surtout d'invertébrés. Nous ne disposons de données que pour le mois de juillet, un bris de congélateur ayant causé la perte des échantillons. Les teneurs de 2,4-DCP et de 2,4,5-TCP sont généralement inférieures, pour les mêmes emplacements et temps de l'année, à celles du crapet de roche.

Le naseux de rapides est un poisson de fond qui se nourrit de diverses larves d'insectes. Les données du tableau 13 sont incomplètes. Nous ne disposons pas d'échantillon pour plusieurs sites, mais de façon générale, les teneurs en 2,4-DCP et en 2,4,5-TCP sont plus élevées que celles notées chez le meunier noir.

C'est sur les fonds que les dards se nourrissent de grosses et de petites larves d'insecte, d'œufs de poissons et d'escargots. Les teneurs de chlorophénols indiquées au tableau 13 sont inférieures à celles notées pour le crapet de roche en mai, mais supérieures à celles notées en novembre. La cause de ce phénomène n'apparaît pas clairement. Aucun des échantillons prélevés en juillet et septembre n'a été analysé, ceux-ci s'étant avariés.

Le méné à nageoires rouges est omnivore et se nourrit surtout d'insectes, larves et adultes de surface et même de petits poissons. Nous ne disposons de données que pour le mois de mai; les teneurs de chlorophénols sont relativement élevées.

Nous n'avons pas fait mention du 2,6-DCP quand nous avons traité des teneurs de chlorophénols chez les poissons et nous ferons de même lorsque nous traiterons des données relatives au benthos, car au contraire des autres chlorophénols, les teneurs de 2,6-DCP chez les poissons, le benthos et l'eau présentent des anomalies. Ce phénomène pourrait être lié à des interférences analytiques et fera l'objet d'un examen plus poussé.

Les chlorophénols ont été dosés chez plusieurs animaux benthiques provenant d'un même prélèvement du benthos. Un résumé des données est présenté au tableau 14. Les teneurs extrêmement élevées de tous les chlorophénols chez les sangsues, environ vingt fois supérieures à celles des crapets de roche, en sont la principale caractéristique. Il a été nécessaire, pour obtenir un échantillon de taille suffisante, d'utiliser un échantillon composé comprenant plusieurs espèces de sangsues. L'alimentation des sangsues varie grandement en fonction de l'espèce; elles peuvent se nourrir de détritus ou être parasites. La capture et l'analyse de diverses espèces de sangsues seront effectuées lors des prochaines études du ruisseau Canagagigue.

L'analyse de deux mollusques, des escargots et des moules, a permis de noter des teneurs de chlorophénols très faibles. Cela s'explique en grande partie par le fait qu'une fraction très importante du poids de l'animal est constituée par la coquille calcifiée où les chlorophénols ne devraient pas s'accumuler.

Les résultats d'analyses de larves de plusieurs espèces d'insectes aquatiques sont aussi présentés au tableau 14. Les larves de phryganes (Hydropsychides) capturées pour analyse sont des organismes filtreurs et présentent des teneurs de chlorophénols significativement plus élevées que les autres larves d'insectes, dont certaines sont des prédateurs. Si une grande proportion de la charge initiale de chlorophénols se lie à des microparticules, on peut s'attendre que les teneurs les plus élevées soient notées chez un organisme filtreur efficace.

Les teneurs de chlorophénols chez les écrevisses sont présentées au tableau 15. Elles sont relativement faibles et des teneurs appréciables de la plupart des chlorophénols ont été notées aux deux sites témoins. Ces résultats doivent être interprétés avec prudence, car des problèmes sont survenus lors de l'analyse des extraits d'écrevisses.

Tableau 14. Concentrations de chlorophénols dans le benthos du ruisseau Canagagigue, novembre 1980

Organismes	Site	Concentrations de chlorophénols (ng/g de poids humide)						
		2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
Sangsues	CN-0	279	63	N.D.	34	117	14	58
	CN-2	510	9 049	3742	7 550	11 436	1479	2798
	CN-3	5350	12 267	6604	13 588	11 883	1380	2671
Moules	CN-0	65	2	N.D.	3	2	3	2
	CN-1	82	N.D.	N.D.	2	2	2	2
	CN-4	109	3	N.D.	19	3	19	7
Escargots	CN-4	2	N.D.	N.D.	17	12	14	54
Larves de mégaloptères	CN-2	161	10	N.D.	N.D.	12	12	36
Larves de demoiselles	CN-2	51	44	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	39
	CN-4	N.D.	N.D.	N.D.	10	N.D.	14	2
Larves de phryganes	CN-4	N.D.	85	87	22	22	20	9
	CN-5	109	54	32	26	20	27	7
Larves de tipulidés	CN-4	167	N.D.	N.D.	9	3	2	2
Larves de libellules	CN-2	N.D.	N.D.	N.D.	9	N.D.	14	12

N.D. – Non décelé.

Tableau 15. Concentrations de chlorophénols chez les écrevisses du ruisseau Canagagigue, 1980

Date	Site	Concentrations de chlorophénols (ng/g de poids humide)						
		2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
Mai	CN-0	56	37	N.D.	104	7	228	12
	CN-1	20	N.D.	N.D.	20	12	53	12
	CN-2	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
	CN-3	9	87	43	14	29	9	22
	CN-4	N.D.	34	22	7	15	N.D.	2
	CN-5	14	24	22	3	10	N.D.	5
Juillet	CN-0	787	3	N.D.	19	7	12	2
	CN-1	660	2	N.D.	34	N.D.	15	2
	CN-2	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
	CN-3	286	17	26	10	27	5	2
	CN-4	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
	CN-5	162	N.D.	N.D.	9	14	27	17
Septembre	CN-0	122	17	N.D.	22	N.D.	31	2
	CN-1	65	48	22	126	10	600	34
	CN-2	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
	CN-3	78	27	10	29	19	10	15
	CN-4	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
	CN-5	87	N.D.	N.D.	14	10	3	3
Novembre	CN-0	160	17	N.D.	39	N.D.	65	2
	CN-1	51	10	N.D.	27	3	112	10
	CN-2	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.	P.E.
	CN-3	292	5	2	10	3	5	2
	CN-4	357	7	N.D.	29	9	15	2
	CN-5	29	12	N.D.	41	5	32	2

N.D. – Non décelé.
P.E. – Pas d'échantillon.
N.A. – Non quantifié à cause d'interférences chromatographiques.

Tableau 16. Concentrations de chlorophénols chez les grenouilles du ruisseau Canagagigue, novembre 1980

Grenouille	Site	Concentrations de chlorophénols (ng/g de poids humide)						
		2,6-DCP	2,4-DCP	3,4-DCP	2,4,6-TCP	2,4,5-TCP	2,3,4,6-TTCP	PCP
Grenouille léopard	CN-0	196	2	N.D.	N.D.	3	2	2
	CN-2	N.D.	24	N.D.	N.D.	36	14	N.D.
Ouaouaron	CN-3	328	N.D.	N.D.	2	N.D.	5	37
Têtard de ouaouaron	CN-2	243	51	N.D.	65	129	26	N.D.
	CN-3	83	N.D.	N.D.	10	31	N.D.	19

N.D. – Non décelé.

Les données limitées dont nous disposons pour les grenouilles sont présentées au tableau 16. Les concentrations sont généralement faibles, mais les teneurs sont plus élevées chez les têtards que chez les adultes.

Les sédiments et les matières en suspension, dont on n'a pas parlé dans le présent rapport, pourraient être une composante importante de l'écosystème du ruisseau. Des pierres et du gravier grossier sont les seuls matériaux présentant une stabilité à long terme sur le fond de ce ruisseau à écoulement rapide. Des bocaux de verre à grandes ouvertures ont été placés sur le lit du ruisseau et laissés en place pendant plusieurs semaines pour que s'y accumulent les matières en suspension. Ils se sont avérés très sensibles aux dommages causés par les vaches et on utilisera, lors des prochaines études, des tubes de sédimentation à manchons métalliques. On traitera des sédiments, du périphyton et des matières en suspension dans les prochains rapports.

CONTAMINANTS ORGANOCHLORÉS NEUTRES

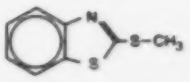
Les échantillons d'eau de 1 L ayant subi une extraction pour la recherche des chlorophénols ont aussi subi une analyse portant sur les pesticides organochlorés neutres et les PCB. On a, pour ce faire, utilisé l'extrait au toluène obtenu après élimination des chlorophénols. Celui-ci a été purifié et a subi une extraction selon la méthode de Sampson et coll. (1977). L'analyse a été effectuée par le Laboratoire de la qualité des eaux (région de l'Ontario) de la Direction générale des eaux intérieures. Les données obtenues pour juin 1980 sont présentées au tableau 17.

Le lindane est le seul des sept contaminants organochlorés neutres pour lesquels des données sont présentées dont la teneur présente une augmentation marquée à l'endroit du rejet des contaminants. D'autres analyses, dont les résultats ne sont pas présentés ici, ont montré que le lindane du ruisseau avait pour source l'usine de traitement d'Elmira. La diminution des concentrations de lindane en fonction de la distance par rapport à la source est semblable à celle notée pour les chlorophénols. Les concentrations de PCB et de αBHC ne présentent pas de tendances particulières tandis que celles des chlordanes, des DDT totaux et du méthoxychlore sont quelque peu plus élevées à tous les sites situés en aval des sites témoins. Il faut souligner ici que tous les dosages ont été effectués à partir d'échantillons d'eau non filtrés provenant d'un ruisseau de turbidité élevée. Les concentrations de contaminants très peu solubles présents en très faibles concentrations sont facilement modifiées par des variations naturelles de la quantité et de la nature des matières solides présentes dans les échantillons. Seul le lindane, dont la solubilité est un peu plus élevée, est présent en concentrations nettement supérieures aux teneurs de fond.

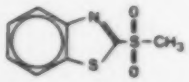
COMPOSÉS NEUTRES (NON CHLORÉS)

À cinq reprises en 1980, on a prélevé 4 échantillons d'eau de un litre à chacun des six sites. Les échantillons ont été traités de façon à obtenir des extraits neutres et acides. Les extraits neutres du site CN-2 ont été analysés par CG/SM afin d'identifier les composés présents. On a obtenu des spectres de masse pour chacun des pics dont la surface était supérieure à 5 % de celle du plus important pic du chromatogramme. Les composés identifiés et les dates de prélèvements sont présentés au tableau 18.

Comme on peut le voir au tableau 18, seulement deux composés, le 2-(méthylthio)benzothiazole (MMBT) et le 2-(méthysulfonyl)benzothiazole (I), étaient présents en concentrations appréciables dans chaque échantillon.



MMBT



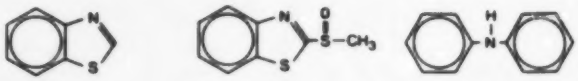
I

Tableau 17. Concentrations d'autres composés organochlorés présents dans l'eau non filtrée du ruisseau Canagagigue, 9 juin 1980

Site	Concentrations des organochlorés (ng/L)						
	PCBs	α-BHC	Lindane	α-Chlordane	γ-Chlordane	Σ DDTs*	Méthoxychlore
CN-0	19.7	13.0	7.2	N.D.	N.D.	N.D.	0.3
CN-1	26.9	11.2	10.2	N.D.	N.D.	N.D.	0.1
CN-2	9.3	10.0	142.5	1.3	N.D.	8.5	1.7
CN-3	12.2	6.5	104.0	2.7	2.4	25.2	4.8
CN-4	11.1	5.1	60.1	1.7	1.8	3.4	0.5
CN-5	37.1	6.9	47.6	1.5	2.1	5.7	6.4

* Total des isomères et des métabolites du DDT.
N.D.—Non décelé.

Seulement trois autres composés ont été décelés en concentrations élevées plus d'une fois. Il s'agit du benzothiazole (BT), du 2-(méthylsulfinyl)-benzothiazole (II) et du diphénylamine (DPA).



BT II DPA

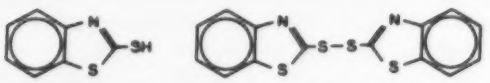
L'identité de la plupart des composés a été obtenue par recherche informatique de bibliothèques de spectres de masse. Les deux produits d'oxydation du MMBT (I et II) n'y figurant pas, nous les avons identifiés de façon provisoire par comparaison de leurs spectres avec celui du MMBT. La correspondance avec les données informatiques a été bonne pour le reste des composés présentés. Pour deux autres composés qui n'ont été décelés qu'une seule fois la correspondance a été faible. Comme ces composés n'ont été décelés que rarement et comme la surface sous leurs pics était faible comparativement à celle des pics des composés les plus importants, on n'a pas poursuivi leur identification. Les spectres de masse représentatifs des quatre principaux composés mentionnés ci-dessus sont présentés au tableau 19.

Nous avons examiné la documentation traitant des benzothiazoles dans l'environnement aquatique quand nous avons constaté que ces substances constituaient la partie la plus importante de la fraction neutre (Brownlee et coll., 1981). Les benzothiazoles sont utilisés comme accélérateurs de la vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc ainsi que comme biocides, photo-sensibilisateurs en photographie et inhibiteurs de corrosion dans certains produits comme l'antigel automobile. Le benzothiazole le plus largement utilisé est le 2-mercaptobenzothiazole (MBT); certains caoutchoucs peuvent en contenir jusqu'à 2 %. La documentation sur ces composés est importante, mais très peu de publications portent sur la présence, les effets et le devenir de ces produits dans l'environnement. Le MBT et son

Tableau 18. Composés non chlorés neutres au site CN-2, 1980

Date	Composés	Surfaces en pourcentage de celle du pic le plus important	Concentrations (µg/L)
23 mai	Phosphate de tributyle	100	–
	2-(méthylthio)benzothiazole	36	13
	Benzothiazole	27	10
	2-(méthylsulfonyl)benzothiazole	23	19
	Diphénylamine	8	2
	2-(méthylsulfinyl)benzothiazole	7	Traces
8 juillet	2-(méthylsulfonyl)benzothiazole	100	74
	2-(méthylsulfinyl)benzothiazole	61	41
	2-(méthylthio)benzothiazole	13	4
	Phtalate de diisooctyle	10	4
24 juillet	2-(méthylthio)benzothiazole	100	25
	2-(méthylsulfonyl)benzothiazole	70	43
	2-(méthylsulfinyl)benzothiazole	13	7
	Benzothiazole	9	3
	Nonylphénol	6	25
10 septembre	2-(méthylthio)benzothiazole	100	22
	2-(méthylsulfinyl)benzothiazole	83	39
	2-(méthylsulfonyl)benzothiazole	67	36
	Benzothiazole	19	4
	Butoxyéthylphtalate de butyle	6	3
12 novembre	Benzothiazole	100	47
	2-(méthylthio)benzothiazole	88	44
	2-(méthylsulfonyl)benzothiazole	46	55
	2-(méthylsulfinyl)benzothiazole	15	17
	Phtalate de dioctyle	11	9
	Diphénylamine	3	1

disulfure, le DBBT, sont fabriqués à Elmira, mais aucun de ces produits n'a été décelé dans les eaux du ruisseau.



MBT DBBT

On a pu obtenir dans le commerce des étalons de BT, de DPA, de nonylphénol (NP) et de divers phtalates pour l'analyse quantitative des composés présents dans les extraits neutres, mais il a été nécessaire de synthétiser le MMBT (I et II) en faisant appel aux méthodes publiées (Vernin et coll., 1978; Hilgetag et Martini, 1972). Les analyses ont été effectuées sur chromatographe gazeux à colonne capillaire muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Un chromatogramme typique est présenté à la figure 10. Aucun de ces composés n'a été décelé en quantités significatives, du point de vue analytique, aux sites d'amont. Les résultats de l'analyse quantitative des cinq composés dont les teneurs étaient les plus élevées sont présentés au tableau 20. À l'exception de l'échantillon prélevé le 12 novembre, toutes les concentrations diminuent de façon appréciable en fonction de la distance vers l'aval; les taux sont semblables à ceux déjà notés pour les

Tableau 19. Spectres de masse de quatre composés importants présents dans le ruisseau Canagagigue

Composé	Description	Spectres de masse
Benzothiazole (BT)	C_7H_5NS, masse mol. 135	135(100)
		108(37)
		69(24)
		91(13)
		82(13)
		63(13)
		136(9)
		54(8)
		58(7)
		81(7)
2-(méthylthio)benzothiazole (MMBT)	$C_8H_7NS_2$, masse mol. 181	181(100)
		148(84)
		108(38)
		180(34)
		136(20)
		69(19)
		135(17)
		63(14)
		182(14)
		122(11)
2-(méthylsulfonyl)benzothiazole (I)	$C_8H_7NO_2S_2$, masse mol. 213	150(100)
		213(36)
		134(32)
		90(23)
		63(20)
		151(4)
		149(14)
		106(13)
		135(13)
		108(11)
2-(méthylsulfinyl)benzothiazole (II)	$C_8H_7NOS_2$, masse mol. 197	151(100)
		182(62)
		150(59)
		154(48)
		63(44)
		181(40)
		90(40)
		134(38)
		197(33)
		108(33)

chlorophénols et le lindane. La possibilité que la baisse dans la concentration de ces produits suive une voie générale unique devrait faire l'objet de recherches plus approfondies.

Tableau 20. Concentrations des composés neutres non chlorés dans le ruisseau Canagagigue, 1980-1981

Date	Site	Concentrations (µg/L)				
		BT	MMBT	DPA	II	I
23 mai 1980	CN-2	10	13	2	tr	19
	CN-3	8	10	0.8	tr	14
	CN-4	3	10	N.D.	tr	10
	CN-5	2	7	N.D.	tr	5
8 juillet 1980	CN-2	0.3	4	N.D.	41	74
	CN-3	0.1	1	N.D.	24	67
	CN-4	0.1	0.3	N.D.	7	50
	CN-5	0.1	0.4	N.D.	4	43
24 juillet 1980	CN-2	3	25	N.D.	7	43
	CN-3	N.D.	18	N.D.	9	33
	CN-4	N.D.	10	N.D.	4	7
	CN-5	N.D.	7	N.D.	4	5
10 septembre 1980	CN-2	4	22	N.D.	39	36
	CN-3	4	14	N.D.	17	19
	CN-4	4	6	N.D.	15	10
	CN-5	4	7	N.D.	13	10
12 novembre 1980	CN-2	47	44	1	17	55
	CN-3	55	45	N.D.	24	57
	CN-4	20	24	N.D.	24	24
	CN-5	13	13	N.D.	28	17
14 janvier 1981	CN-2	20	9	1	0.7	1
	CN-3	13	8	0.9	tr	0.7
	CN-4	8	5	0.3	tr	0.5
	CN-5	5	3	tr	tr	tr

tr – Traces.
N.D. – Non décelé.

COMPOSÉS ACIDES (NON CHLORÉS)

La fraction acide dont nous avons parlé à la section précédente a aussi fait l'objet d'une analyse CG/SM. Des études antérieures portant sur les eaux de cours d'eau situées en aval d'usines de traitement d'eaux résiduaires ont montré que cette fraction présente des concentrations très élevées d'acide gras. Ces acides, naturellement présents dans l'environnement, masquent les contaminants qui, pour être décelés, doivent être présents en concentrations importantes. Peu d'études publiées contiennent donc des données sur les fractions acides. C'est donc plus par souci d'effectuer une étude complète qu'en prévision d'obtenir des résultats intéressants que cette fraction a été analysée.

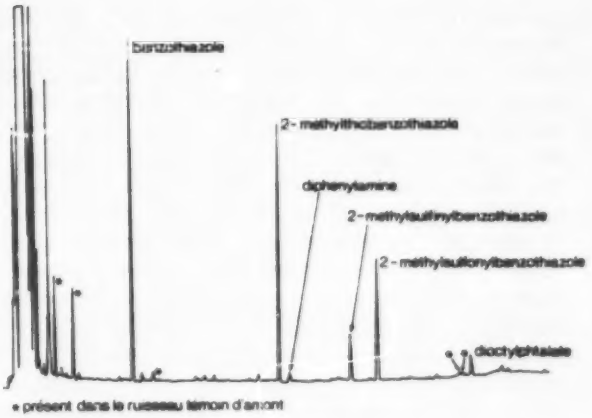


Figure 10. Chromatogramme (chromatographie gazeuse en capillaire et DIF) d'un extrait neutre provenant du ruisseau Canagagigue, 12 novembre 1980.

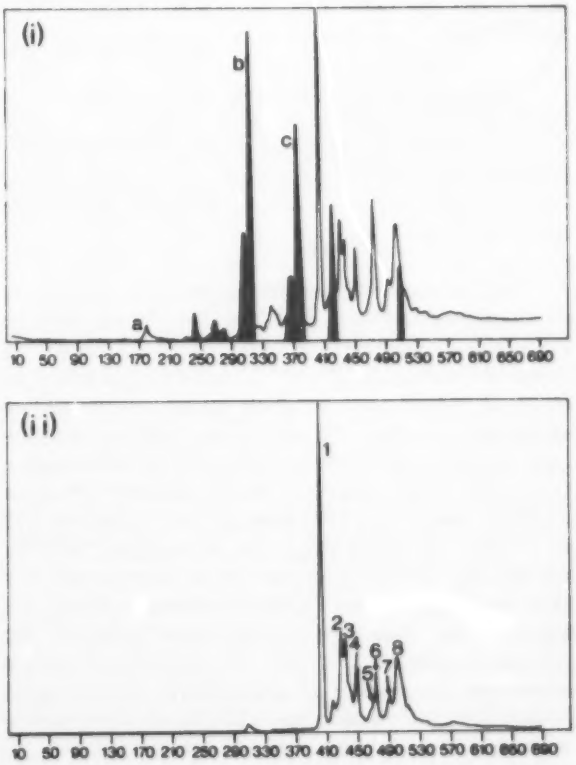


Figure 11. (i) Chromatogramme ionique total de l'extrait acide (méthylé) du 10 septembre 1980 : *a* – méthoxybenzothiazole, *b* – palmitate de méthyle, *c* – stéarate de méthyle. (ii) Chromatogramme ionique spécifique de l'ion m/z 117 du même extrait.

Les résultats obtenus se sont cependant avérés plus intéressants que prévu. On a décelé, en plus des acides gras, une série de composés étroitement apparentés dont le nombre pouvait atteindre huit. Le plus courant était présent dans tous les extraits acides obtenus en 1980 et, dans certains cas, la réponse obtenue lors de l'analyse CG ou CG/SM était plus importante que celle des acides gras. Un chromatogramme ionique total de l'extrait acide (méthylé) du 10 septembre est présenté à la partie supérieure de la figure 11. Les spectres de masse des nouveaux composés permettent de noter un pic intense pour un ion de rapport m/z de 117; un chromatogramme de masse de cet ion est présenté à la partie inférieure de la figure. Cet extrait a été considéré représentatif et soumis à une analyse plus approfondie. Les résultats obtenus indiquaient l'existence d'une série de composés qui n'avaient pr ore été signalés dans la documentation. Le composé dont le pic est indiqué par la lettre *a* à la figure 11 est le 2-hydroxybenzothiazole et pourrait avoir pour origine l'hydrolyse de mercaptobenzothiazoles substitués présents dans les eaux résiduaires. On a, pour faciliter la présentation, coloré en noir tous les pics des acides gras de la figure 11. Comme prévu, les acides gras les plus importants étaient l'acide palmitique et l'acide stéarique.

Les spectres de masse des huit nouveaux acides (méthylés) sont présentés au tableau 21. On a utilisé la même numérotation pour les composés et leurs pics présentés à la partie inférieure de la figure 11. On ne retrouve aucun de ces spectres dans les bibliothèques de spectres de masse.

Afin d'obtenir plus d'information sur ces composés, on a analysé des extraits acides des eaux d'alimentation et des effluents (prélèvements composés de 24 heures) de l'usine de traitement d'Elmira. Le chromatogramme de masse de l'extrait acide (méthylé) des eaux d'alimentation est présenté à la figure 12. Les pics les plus importants sont ceux des dérivés méthylés du phénol et des acides palmitique, stéarique et oléique. Le chromatogramme spécifique à l'ion de rapport m/z 117 révèle que seul le petit ion 117 est associé à des acides gras et que les nouveaux composés décelés dans le ruisseau Canagagigue ne sont pas présents dans les eaux alimentant l'usine de traitement. Le chromatogramme de masse de l'extrait acide (méthylé) des effluents est présenté à la figure 13. On y note, en plus des acides gras, la présence de benzothiazole et de MMBT. Ceux-ci peuvent être des produits de dégradation de benzothiazoles et avoir été formés dans l'usine de traitement. De plus, le chromatogramme de l'ion m/z 117 montre la présence de nouveaux acides formés, lors du traitement dans l'usine, par dégradation de certains précurseurs non identifiés. Il faudra pousser plus avant l'étude de ces composés.

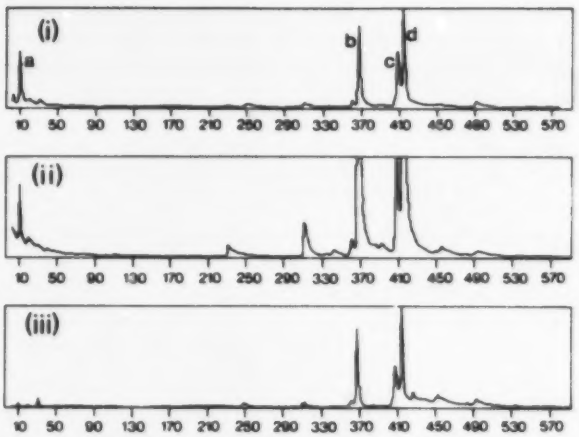


Figure 12. (i) Chromatogramme ionique total de l'extrait acide méthylé des eaux alimentant l'usine de traitement d'Elmira, 5 décembre 1979 : *a* – anisole, *b* – palmitate de méthyle, *c* – oléate de méthyle, *d* – stéarate de méthyle. (ii) Chromatogramme ionique spécifique de l'ion m/z 74 du même extrait. (iii) Chromatogramme ionique spécifique de l'ion m/z 117 du même extrait.

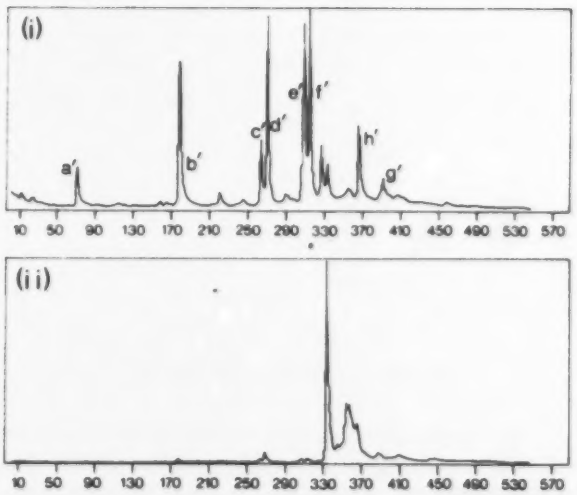
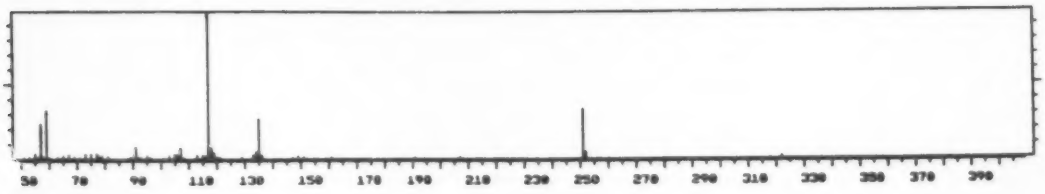


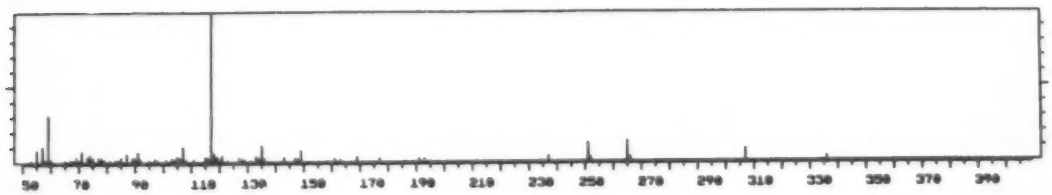
Figure 13. Chromatogrammes ioniques total et spécifique de l'extrait acide méthylé des effluents de l'usine de traitement d'Elmira, 5 décembre 1979. (i) Chromatogramme ionique total : *a'* – benzothiazole, *b'* – méthylmercaptobenzothiazole, *c'* – palmitoléate de méthyle, *d'* – palmitate de méthyle, *e'* – oléate de méthyle, *f'* – stéarate de méthyle, *g'* et *h'* – impuretés dues à une légère contamination de l'échantillon. (ii) Chromatogramme ionique spécifique de l'ion m/z 117 du même extrait.

Tableau 21. Spectres de masse des nouveaux composés acides



Composé 1

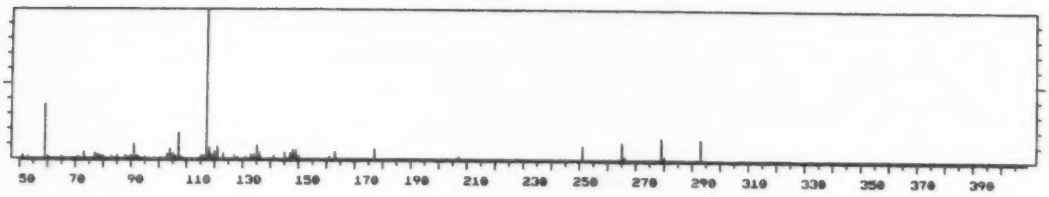
Masse	Intensité	Masse	Intensité	Masse	Intensité
57	24.3	95	1.8	119	3.8
59	34.2	103	1.5	133	2.1
67	2.7	105	2.4	134	4.8
73	3.2	106	2.7	135	27.2
75	3.4	107	6.9	136	2.4
77	3.0	113	2.8	149	1.6
78	1.7	115	2.3	251	31.0
79	1.7	116	1.6	252	4.2
81	1.7	117	100.	322	1.6
91	7.8	118	8.0		



Composé 2

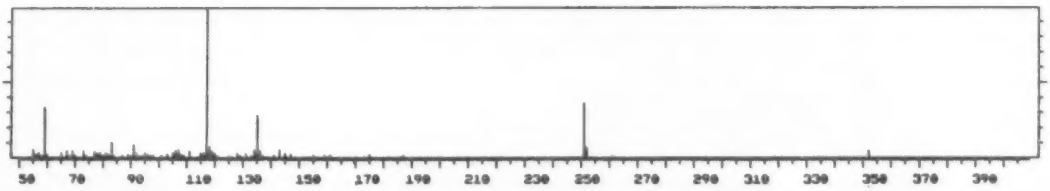
Masse	Intensité	Masse	Intensité	Masse	Intensité
55	8.0	105	3.3	135	10.7
57	10.1	107	9.9	149	7.3
59	31.2	117	100.	169	3.2
69	3.8	118	6.0	237	3.6
71	7.0	119	3.3	251	11.8
74	5.3	121	4.0	265	13.7
87	6.1	127	2.6	307	7.8
91	6.5	133	3.4	336	2.6

Tableau 21 (suite)



Composé 3

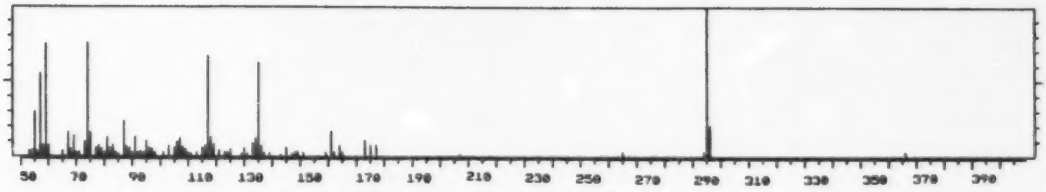
Masse	Intensité	Masse	Intensité	Masse	Intensité
59	36.4	118	7.7	148	5.6
73	3.9	120	4.7	149	5.5
77	3.5	121	8.1	163	4.3
91	9.7	123	3.9	177	6.5
104	6.5	133	3.1	251	9.1
105	3.3	135	8.9	265	11.1
107	17.6	136	4.3	279	14.2
117	100.	145	4.3	293	13.4
		147	3.8		



Composé 4

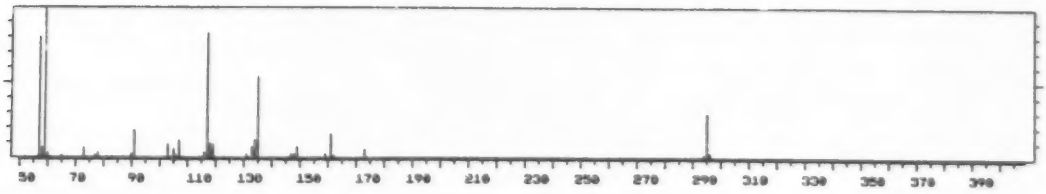
Masse	Intensité	Masse	Intensité	Masse	Intensité
55	4.7	83	9.5	118	7.3
59	32.8	91	8.2	119	4.2
67	4.3	106	4.2	134	4.6
69	4.0	107	4.6	135	27.9
73	4.2	116	3.0	143	5.3
77	3.4	117	100.	251	36.5
				352	4.3

Tableau 21 (suite)



Composé 5

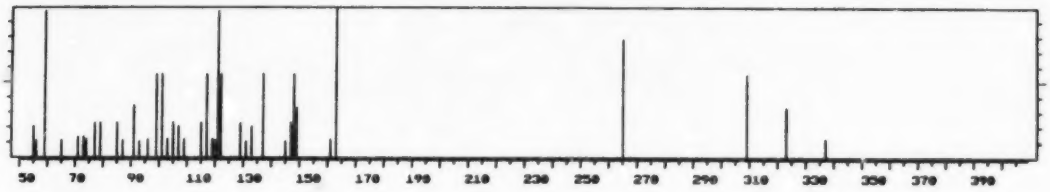
Masse	Intensité	Masse	Intensité	Masse	Intensité
55	29.7	87	24.1	119	8.4
57	56.2	88	6.6	133	8.9
58	7.5	89	6.1	134	11.8
59	75.5	91	13.0	135	63.0
60	7.1	95	10.4	136	7.6
67	15.7	96	6.1	161	21.8
69	13.3	103	7.5	164	7.5
73	10.1	106	9.9	173	10.9
74	76.1	107	12.3	175	7.1
75	16.2	108	6.6	177	7.5
78	7.1	115	6.1	295	100.
81	12.7	116	7.5	296	20.3
83	7.5	117	67.8	366	2.3
		118	12.7		



Composé 6

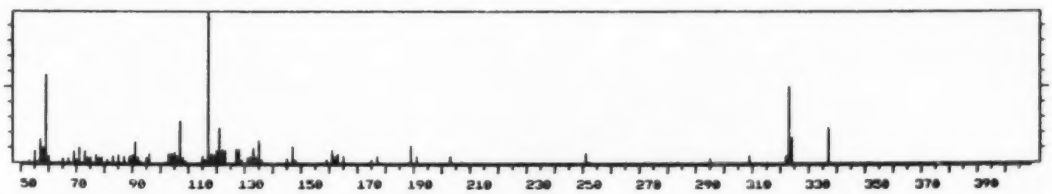
Masse	Intensité	Masse	Intensité	Masse	Intensité
57	81.2	105	5.2	134	11.4
58	6.7	107	10.4	135	54.1
59	100.	117	83.3	149	6.7
73	6.2	118	9.3	161	15.6
91	17.7	119	8.3	173	4.9
103	8.3	133	6.7	295	29.1

Tableau 21 (suite)



Composé 7

Masse	Intensité	Masse	Intensité	Masse	Intensité
55	20.8	105	22.6	147	22.6
59	97.3	107	20.8	148	55.6
77	22.6	115	22.6	149	33.0
79	22.6	117	55.6	163	100.
85	22.6	121	97.3	265	78.2
91	34.7	122	55.6	309	55.6
99	55.6	129	22.6	323	33.0
101	55.6	133	20.8	337	12.1
		137	55.6		



Composé 8

Masse	Intensité	Masse	Intensité	Masse	Intensité
55	7.2	104	5.7	133	10.1
57	15.1	105	6.7	135	15.6
58	9.9	107	27.6	147	10.9
59	58.3	117	100.	161	8.3
69	7.2	118	5.7	163	5.8
71	10.1	120	8.3	189	11.6
73	7.8	121	23.4	251	6.7
91	13.5	122	9.1	323	50.7
96	5.7	123	8.3	324	16.6
103	5.8	127	9.1	337	23.1
		128	9.1		

Discussion

Cette première année de travaux avait deux objectifs principaux :

1. Définir des zones écologiques dans le ruisseau à l'aide de paramètres biologiques et chimiques.

2. Identifier les principaux contaminants organiques des eaux du ruisseau et choisir ceux qui valent la peine d'être étudiés plus à fond.

La discussion des résultats se fera en deux étapes séparées correspondant à chacun de ces objectifs.

ÉTUDES ÉCOLOGIQUES

Les données sur la chimie de l'eau présentées au tableau 2 et aux figures 4 et 5 confirment que, dans la zone étudiée, l'usine de traitement des eaux usées d'Elmira est la seule source ponctuelle importante d'ammonium, de nitrate, de phosphore total, de phosphore réactif filtré et de sulfate. Les données sur le sulfate sont particulièrement intéressantes. En effet, les teneurs de sulfate, ion passablement stable dans le cours d'eau, augmentent de façon abrupte au niveau de l'usine de traitement et ne diminuent pas de façon appréciable en aval. La dilution par les eaux de surface ou souterraines est très faible; il est donc peu probable qu'elle soit la cause de la réduction de la concentration de contaminants en aval d'Elmira. Par conséquent, la disparition de l'ion ammonium, dont la concentration dans le cours d'eau peut atteindre plusieurs milligrammes par litre à proximité de l'usine de traitement, a pour cause l'assimilation et la nitrification et non la dilution. Les paramètres de la chimie de l'eau indiquent aussi que les effluents de l'usine peuvent constituer une fraction importante du débit total du cours d'eau à certains moments de l'année.

Bien que les analyses chimiques aient permis de démontrer l'existence d'une assimilation et d'une nitrification en aval, le relevé du benthos et, dans une certaine mesure, l'inventaire ichtyologique ont toutefois été plus utiles à la détermination des zones écologiques du ruisseau. L'étude du benthos montre que le réservoir Woolwich a un certain effet nuisible pour les invertébrés du ruisseau et que des effets nuisibles très importants se produisent en aval de l'usine de traitement d'Elmira et ce, aussi loin que le site CN-3. L'existence d'une faune d'eaux propres aux sites CN-4 et CN-5 indique une amélioration générale de la qualité de l'eau qui semble, au site CN-5, supérieure à celle des sites en amont d'Elmira. Le rétablissement du cours d'eau au stress ambiant causé par l'usine de traitement semble donc s'effectuer sur une distance de 7 km et être pratiquement complet au niveau de confluence du ruisseau Canagagigue et de la rivière Grand. Ces conclusions sont corroborées par les inventaires ichtyologiques qui indiquent aussi un effet nuisible local important près de l'usine de traitement.

On peut s'attendre à noter ces effets en aval de toute usine de traitement d'eaux résiduaires que celle-ci reçoive ou non d'importantes quantités de produits chimiques synthétiques (Hynes, 1960). Les données méristiques de l'inventaire ichtyologique montrent aussi que, d'une façon générale, l'usine de traitement d'Elmira n'a pas d'effet appréciable sur l'état de santé des poissons, bien que l'on note un déclin important de leur nombre à proximité de l'usine. La condition des crapets de roche du site CN-2 était pire que celle notée dans les autres parties du ruisseau, mais ce phénomène ne peut être attribué de façon certaine à la présence de contaminants organiques, puisque la nourriture de prédilection de ces poissons était très rare à cet endroit.

La zone d'étude semble donc être assez représentative d'un cours d'eau qui retrouve son état premier après avoir subi un stress environnemental causé par une usine de traitement des eaux résiduaires. Puisque divers contaminants organiques synthétiques y ont été décelés à des concentrations supérieures à la normale, le ruisseau Canagagigue offre une occasion unique d'étudier le devenir écologique de ces produits chimiques dans des conditions environnementales relativement normales.

PRODUITS CHIMIQUES SYNTHÉTIQUES

D'une façon générale, on a trouvé moins de produits chimiques organiques synthétiques en phase dissoute qu'on

ne l'avait prévu. Plusieurs composés chimiques ont cependant été choisis pour faire l'objet d'une étude plus poussée. Ce sont : (a) les chlorophénols, (b) le lindane, (c) les benzothiazoles, et (d) des composés acides non identifiés.

Les chlorophénols apparaissent à la liste des substances prioritaires de la Loi sur les contaminants de l'environnement et sont considérés importants étant donné leur toxicité et leur distribution dans l'environnement. Ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau qu'un bon nombre de contaminants organochlorés et, de ce fait, leur devenir dans l'environnement est probablement différent. Leur étude sera concentrée sur :

1. les facteurs gouvernant la distribution des contaminants chez les invertébrés benthiques;

2. les raisons de leur concentration très élevée dans les sangsues du ruisseau Canagagigue;

3. leur mode de disparition du ruisseau; et

4. leur mode de bioaccumulation chez les poissons et leur distribution dans les organes de ces derniers.

Le lindane est le plus important des contaminants organochlorés neutres du cours d'eau. Sa distribution dans la faune benthique et dans les organes des poissons sera comparée à celle des chlorophénols afin de déceler des similitudes et des différences entre les modes d'accumulation et de dégradation des organochlorés neutres et acides.

Les benzothiazoles sont des composés chimiques commerciaux importants pour l'industrie du caoutchouc. Chaque année, des millions de kilogrammes de poussière de caoutchouc provenant de l'usure des pneus se déposent le long des routes. Cette poussière peut contenir jusqu'à 2 % de benzothiazoles que l'eau peut directement lessiver du caoutchouc. Ces composés servent aussi d'anti-oxydants, par exemple dans l'antigel automobile, de sorte que des quantités considérables peuvent atteindre l'environnement aquatique. Leurs modes de dégradation sont pratiquement inconnus. Les travaux qui seront effectués seront donc concentrés sur :

1. la voie de formation du MMBT ainsi que de son sulfone et de son sulfoxyde (probablement par dégradation des benzothiazoles fabriqués à Elmira);

2. le mode d'élimination de ces composés du cours d'eau; et

3. la recherche d'une méthode d'analyse de ces composés présents dans le biote du ruisseau Canagagigue.

L'étude se voulant complète, on s'intéressera aussi aux composés acides non identifiés, car tout indique qu'ils sont présents en fortes concentrations. Cette étude sera concentrée sur :

1. l'identification des composés produisant les séries de raies de rapport 117 des spectres de masse; et

2. l'identification des précurseurs de ces composés et la confirmation de leur voie de formation lors du traitement des eaux usées à l'usine.

Références

Brownlee, B., J.H. Carey et M.E. Fox. 1981. A review of benzothiazoles in the aquatic environment. Direction générale des eaux intérieures, Série scientifique nº 126.

Brinkhurst, R.O. et D.G. Cook. 1974. Aquatic Earthworms (Annelida : Oligochaeta). Chapitre 5. *In* Pollution Ecology of Freshwater Invertebrates, C.W. Hart, Jr. et S.L.H. Fuller (éd.), Academic Press, New York, 389 p.

Carlander, K.D. 1969. *Handbook of Freshwater Fishery Biology*. Vol. 1. The Iowa State University Press, 752 p.

Carlander, K.D. 1977. *Handbook of Freshwater Fishery Biology*. Vol. 2. The Iowa State University Press, 431 p.

Chau, A.S.Y. et J.A. Coburn. 1974. Determination of pentachlorophenol in natural and waste waters. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 57(2) : 389-393.

Crysler, Davis et Jorgenson Ltd., Ingénieurs conseils. 1965. Grand Valley Conservation Authority Canagagigue Creek Study. GRCA Water Management Library Technical Report.

Crysler, et Lathem, Ingénieurs conseils. 1971. Woolwich Dam - Functional Design Study. GRCA Water Management Library Technical Report.

Elmira and Woolwich Chamber of Commerce. 1980. Industrial Directory. Environnement Canada. 1973, 1977-1980. Données des Relevés hydrologiques. Rapports annuels, Relevés hydrologiques du Canada. Direction générale des eaux intérieures.

Hilgetag, G. et A. Martini. 1972. *Preparative Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, New York.

Hynes, H.B.N. 1960. *The Biology of Polluted Waters*. Liverpool University Press, Liverpool, 202 p.

Kobayashi, K. et H. Akitake. 1975. Studies on the metabolism of chlorophenols in fish. 1. Absorption and excretion of PCP by goldfish. Bull. Jpn. Soc. Sci. Fish. 41(1) : 87-92.

Kramer, C.Y. 1956. Extension of multiple range tests to group means with unequal numbers of replications. Biometrics, 12 : 307-310.

Ministère de l'Environnement (MOE) 1974, 1977-1979. Water Quality Data : Ontario Lakes and Streams. Ministère ontarien de l'Environnement.

Ministère de l'Environnement (MOE). 1980. Water Pollution Control Plant Operating Summary. Ministère ontarien de l'Environnement.

Sampson, R., I. Valdmanis, R.H. Larose et A.W. Wolkoff. 1977. Procedure for the quantitative Liquid Chromatographic Separation and Clean Up of 18 Organo-Chlorine Pesticides and PCB's in Extracts of Water, Wastewater, Fish or Sediment. Rapport de la Direction de la qualité des eaux, 8 p.

Scott, W.B. et E.J. Crossman. 1973. Freshwater fishes of Canada. Fish. Res. Board Can. Bull. 184 : 966.

Southwood, T.R.E. 1966. *Ecological Methods*. Chapman and Hall, London, 391 p.

Sprague, J.B. Données inédites.

Vernin, G., C. Siv et J. Metzger. 1978. Synthèse et étude physico-chimique de sulfures, sulfoxydes et sulfones en série thiazolique. J. Heterocyl. Chem. 15 : 1361-1366.

Wilhm, J.L. et T.C. Dorris. 1968. Biological parameters for water quality criteria. Bioscience, 18(6) : 477-481.

Groupe de travail

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE SUR LES EAUX

Division des contaminants environnementaux

John Carey
Michael Fox
Janice Metcalfe
Lina Coletta
Richard Tkacz
Henri Huneault

Division de l'écologie aquatique

Brian Brownlee
Alex Bobrowski
Gordia MacInnis

GRAND RIVER CONSERVATION AUTHORITY

Personnel

Peter Mason
Warren Yerex
Don Leslie
Ron Ross

Étudiants

Gill Yeats
Elizabeth McMurray
Susan Sieradzki
Robert Purdy

POOR

QUALITY

ORIGINAL